



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

ULB

Filtration und Aktivkohleadsorption zur weitergehenden Aufbereitung von kommunalem Abwasser – Phosphor- und Spurenstoffentfernung –

Fundneider, Thomas
(2020)

DOI (TUprints): <https://doi.org/10.25534/tuprints-00012020>

Lizenz:



CC-BY-NC-ND 4.0 International - Creative Commons, Namensnennung, nicht kommerziell, keine Bearbeitung

Publikationstyp: Dissertation

Fachbereich: 13 Fachbereich Bau- und Umweltingenieurwissenschaften

Quelle des Originals: <https://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/12020>

Schriftenreihe **IWAR**

259



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

IWAR

Thomas Fundneider

**Filtration und Aktivkohleadsorption zur weitergehenden
Aufbereitung von kommunalem Abwasser
– Phosphor- und Spurenstoffentfernung –**

Herausgeber:

Verein zur Förderung des Instituts **IWAR** der TU Darmstadt e. V.



Filtration und Aktivkohleadsorption zur weitergehenden Aufbereitung von kommunalem Abwasser – Phosphor- und Spurenstoffentfernung –

Vom Fachbereich Bau- und Umweltingenieurwissenschaften
der Technischen Universität Darmstadt
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.) genehmigte Dissertation

von

Thomas Fundneider, M.Sc.
aus Idar-Oberstein

Darmstadt 2020

D 17

Thomas Fundneider

Filtration und Aktivkohleadsorption zur weitergehenden Aufbereitung
von kommunalem Abwasser – Phosphor- und Spurenstoffentfernung –

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt

Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUpriints: 2020

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-120207

URI: <https://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/id/eprint/12020>

Hrsg.: Verein zur Förderung des Instituts **IWAR** der Technischen Universität Darmstadt e. V.
Darmstadt: Eigenverlag, 2020
(Schriftenreihe IWAR 259)

ISSN: 0721-5282

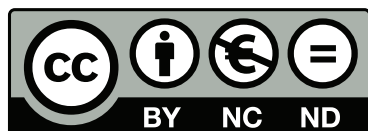
ISBN: 978-3-940897-60-2

Referentin: Prof. Dr. Susanne Lackner

Korreferent: Prof. Dr.-Ing. Peter Cornel

Tag der schriftlichen Einreichung: 25.02.2020

Tag der mündlichen Prüfung: 28.05.2020



Veröffentlichung unter CC BY-NC-ND 4.0 International

<https://creativecommons.org/licenses/>

Alle Rechte vorbehalten. Wiedergabe oder auszugsweise Veröffentlichung nur mit Genehmigung
des Vereins zur Förderung des Instituts **IWAR** der Technischen Universität Darmstadt e. V.,
c/o Institut IWAR, Franziska-Braun-Str. 7, D-64287 Darmstadt.

Herstellung: Lasertype GmbH
Holzhofallee 19
64295 Darmstadt

Vertrieb: Institut **IWAR**
TU Darmstadt
Franziska-Braun-Straße 7
64287 Darmstadt
Telefon: 06151 / 16 20301
Telefax: 06151 / 16 20305

“It is good to keep water in copper vessels, to expose it to sunlight and filter it through charcoal.”
[Sanskrit Manuskript etwa 200 Jahre vor Christus, zitiert in von Kienle et al. (1980)]

Vorwort

Die vorliegende Dissertation wurde im Rahmen meiner fünfjährigen Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut IWAR der Technischen Universität Darmstadt durchgeführt. Während der intensiven und spannenden Zeit hatte ich die Möglichkeit durch Projektarbeit, gutachterliche Tätigkeit, der Vorstellung von Forschungsergebnissen auf Konferenzen sowie das Publizieren, mich persönlich und fachlich weiterzuentwickeln. Hierfür möchte ich mich bei Prof. Dr. Susanne Lackner und Prof. Dr.-Ing. Peter Cornel herzlich bedanken. Nicht nur die Begeisterung an den Themen der (Ab)Wassertechnik wurde durch Prof. Dr.-Ing. Peter Cornel (bereits im Studium) geweckt, sondern auch mein weiterer Werdegang am Institut IWAR als wissenschaftlicher Mitarbeiter geprägt. Für die Übernahme des Koreferates und das in mich gesteckte Vertrauen in der Anfangszeit am IWAR bin ich sehr dankbar. Prof. Dr. Susanne Lackner gilt mein herzlichster Dank; für die Betreuung meiner Dissertation, die große Freiheit und Förderung meiner wissenschaftlichen Vorlieben außerhalb rein biologischer Systeme sowie für die vertrauensvolle Zusammenarbeit.

Maßgeblich legten die wissenschaftliche Begleitung im Rahmen des Vorhabens „Weitergehende Entfernung von Spurenstoffen, Mikroplastik und antibiotikaresistente Keime auf der Kläranlage des Abwasserverbandes Langen, Egelsbach, Erzhausen unter Berücksichtigung einer weitergehenden P-Elimination“ sowie das vom Bundesministerium für Bildung und Forschung geförderte Verbundprojekt „NiddaMan“ die Grundlage meiner Dissertation. Beide Projekte ermöglichten mir die Thematik der weitergehenden Abwasserbehandlung nicht nur aus der Ingenieurbrille kläranlagenseitig zu sehen, sondern durch die zwingend notwendige Interdisziplinarität aus biologisch, chemisch und soziologischen Gesichtspunkten zu betrachten.

Insbesondere möchte ich mich für die Erkenntnisse und fachliche Diskussion im Bereich Spurenstoffanalytik bei Dr. Arne Wick bedanken. Die Einblicke in die unendlichen Weiten der organischen Spurenstoffe ermöglichten es mir erst meine Untersuchungen zur Spurenstoffentfernung durchzuführen. Ebenfalls ein großer Dank gilt Frau Dr. rer. nat. Gudrun Abbt-Braun (Karlsruher Institut für Technologie) für die Analysen zur Charakterisierung von organischen Wasserinhaltsstoffen und den tollen fachlichen Austausch. Für die Förderung meines „Hobbys“ der weitestgehenden Phosphorentfernung und die fachliche Unterstützung möchte ich mich ebenfalls bei Dr.-Ing. Ulrich Grabbe (Mecana Umwelttechnik GmbH) bedanken. Zudem möchte ich mich bei Dr.-Ing. Christoph Wolter (Endress+Hauser Messtechnik GmbH+Co.KG) für die Bereitstellung wichtiger Anlagenkomponenten und den fachlichen Austausch, bei Dr.-Ing. Lutz Härtel (UNGER Ingenieure Darmstadt) für die gute Zusammenarbeit in den Projekten sowie bei Herrn Marco Müller (Donau Carbon GmbH) für die Versorgung mit „schwarzem Gold“, die Durchführung der Porenradienverteilung und gute Zusammenarbeit bedanken.

Ein großer Dank gilt dem Abwasserverband Langen, Egelsbach, Erzhausen, speziell Eva Frei und Team (Andreas Haufschild, Andreas Busch, Jürgen Möckel, Andreas Titze, Ralf Weiser, Stefan Trasa, Jana Engler, Daniel Sos, Stefan Glöckner, Alexander Singer) für die vertrauensvolle Zusammenarbeit während der wissenschaftlichen Begleitung und die tolle Unterstützung und Zeit an der Versuchsanlage. Besonderer Dank gilt allen Studierenden (Marcus Peter Stein, Lisa Matthies, Friederike Reusch, Cora Döhler, Alexander Breunig, Laura Mathuni, Vallerie Ritter, Julia Kerres, Annika Pidde und Tobias Conrad), die im Rahmen von Abschlussarbeiten oder HiWi-Tätigkeiten ein unglaubliches Engagement bei dem Betrieb der

Versuchsanlage, dem gemeinsamen Forschen und der Erstellung der Wochenmischproben, auch an Sonn- und Feiertagen, gezeigt haben. Vor allem bei Marcus Peter Stein möchte ich mich für die freundschaftliche und tolle Zusammenarbeit in der ganzen Zeit meinen Dank zollen!

Für die Unterstützung des Labor- und Werkstattteams (Harald Grund, Ute Kopf, Herbert Schmitt, Ewa Freitag, Christian Georg, Arno Beck) möchte ich mich ebenfalls bedanken. Besonders bei Harald Grund; für die tolle Unterstützung, den Rat und für die Erkenntnis wie ein Spurenstoff zu denken und bei Ute Kopf; für das analytische Handwerkszeug und die Affinität zur Farbe Blau möchte ich mich herzlichst bedanken.

Einen großen Dank möchte ich ebenfalls an meine ehemaligen Kolleginnen und Kollegen am Institut richten, die gemeinsamen Events wie Donnerstagsgesellschaftsabend, Nikolauslauf oder AquaMasters führten stets zu einer schönen Ablenkung. Spezielle sind hier Sinem Kale, Philipp Bunse (für das Zusammenbasteln von Anlagen), Jochen Sinn (für stets ein offenes Ohr), Vera Soedradjat (für die stets gute Laune), Hajo Bitter, Johannes Rühl (für die kontroversen Diskussionen), Justus Behnisch, Tobias Blach, Luisa Barkmann, Stefan Sander und die Langzeitbegleiter Robert Lutze und Thu Nguyen (für den Forschungsstart mit AKIZ in Vietnam) zu nennen. Bei meinen Bürokolleginnen Pia Herrling und Luz Alejo möchte ich mich für die tolle und motivierende Arbeitsatmosphäre, die Versorgung mit Koffein, sowie bei Vanessa Acevedo für das konstruktive Diskutieren von Versuchsergebnissen und die „Papertime“ ausdrücklich bedanken!

Meinen Freunden möchte ich für die Unterstützung und außeruniversitäre Ablenkung Danke sagen, insbesondere bei Andrea, Carsten, Stefan, Magdalena und Christine. Zuletzt möchte ich mich von Herzen bei meinen Eltern, Ulrike und Willibald und Großeltern, Lore und Eberhard für den Drang zu Lernen, das nachhaltige Denken und die Förderung meiner Interessen bedanken! Meiner Freundin Sinem danke ich ebenso von Herzen sehr. Du begleitest mich seit dem Studium durch alle Phasen! Ohne dich, deine unglaubliche Unterstützung und dein Verständnis, hätte ich das nicht geschafft! Ich freue mich auf eine neue Etappe und die Zeit mit dir. Seni Çok Seviyorum.

Kurzfassung

Abwasser aus Kläranlagen enthält nach den konventionellen Verfahren Restkonzentrationen an organischen Substanzen, Nährstoffen (wie Phosphor und Stickstoff) und führt zu einem Eintragspfad für anthropogene organische Spurenstoffe, Mikrokunststoffe sowie (antibiotikaresistente) Bakterien und Gene. Steigende Qualitätsanforderungen und die wachsende Wasserknappheit verlangen zunehmend die weitergehende Aufbereitung von kommunalem Abwasser. Nachgeschaltete Filtrationsverfahren gekoppelt mit Aktivkohleadsorption bieten hierfür eine Lösungsmöglichkeit. Bestehende Verfahrenstechniken sowie die Abwasserzusammensetzung nehmen hierbei Einfluss auf die Effektivität und Notwendigkeit nachgeschalteter Verfahren. Die Untersuchungen zur weitergehenden Aufbereitung des Kläranlagenablaufs der vorliegenden Arbeit gliedern sich in (1) Charakterisierung des Kläranlagenablaufs und Ableitung von Surrogatparametern, (2) weitestgehende Phosphor- und Feststoffentfernung sowie (3) Aktivkohlefiltration.

In Untersuchungsschwerpunkt (1) konnte gezeigt werden, dass sich der gesamt gelöste Phosphor (sTP) zu etwa 90 % aus gelöstem reaktiven Phosphor (sRP) und zu 10 % aus gelöstem nicht reaktiven Phosphor (sNRP) zusammensetzt, wobei $sNRP = 51 \pm 14 \mu\text{g/l}$ beträgt. sNRP nimmt direkten Einfluss auf die minimale TP-Ablaufkonzentration. Die Untersuchungen des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC) ergaben, dass etwa $21,5 \pm 8,2 \%$ biologisch abbaubar sind und somit ein weiteres Potential für nachgeschaltete biologische Prozesse bietet. Basierend auf Adsorptionsanalysen konnte gezeigt werden, dass zum einen $20 \pm 3 \%$ des DOC nicht adsorbierbar sind und dass biologische Prozesse zur Abnahme der gut bis sehr gut absorbierenden DOC-Fraktionen ($K > 100 (\text{mg/g}) \cdot (\text{l/mg})^{(1/n)}$) führen. Für die Erfassung von organischen Spurenstoffen und somit der Ableitung von repräsentativen Konzentrationen und Frachten, eignet sich die entwickelte Methode zur Erstellung von Wochen-Mischproben äquivalent zu 7 mal 24-Stunden-Mischproben. Zudem erfolgte die Herleitung von Indikatorsubstanzen (Amisulprid, Benzotriazol, Candesartan, Clarithromycin, Carbamazepin, Citalopram, Diclofenac, Hydrochlorothiazid, Irbesartan, Metoprolol, Summe 4.5-Methyl-1H-benzotriazol, Venlafaxin), die zur Prognose einer Vielzahl von Spurenstoffen dienen. Weiterhin erfolgte der Nachweis, dass der spektrale Absorptionskoeffizient bei 254 nm äquivalent zu den Verfahren Ozonung und Pulveraktivkohle auch bei (biologisch wirksamen) Aktivkohlefiltern als Surrogatparameter eingesetzt werden kann.

Der Untersuchungsschwerpunkt (2) zeigt die Leistungsfähigkeit der Tuchfiltration (TF) und Mikro- (MF) und Ultrafiltration (UF) zur weitestgehenden Phosphor- und Feststoffentfernung. TF und die membranbasierten Verfahren erreichen $TP < 100 \mu\text{g/l}$. Ein Unterschied zwischen TF und MF beziehungsweise UF lag in Bezug auf die TP-Entfernung erst ab $< 100 \mu\text{g/l}$ vor. Bei der TF kamen ebenfalls verschiedene Polstoffe (Mikrofaser (PES-14) und Ultrafaser (UFH-12)) zum Einsatz. Unabhängig von den eingesetzten Polstoffen lag $TP < 100 \mu\text{g/l}$, wobei $sTP > 50 \%$ betrug. Für $sRP < 50 \mu\text{g/l}$ ist ein spezifischer Fällmittelbedarf (β -Wert) $> 5 \text{ mol Me}^{3+}/\text{mol P}$ erforderlich. Hierbei beeinflussen die sRP-Ziel- und Ausgangskonzentration den β -Wert. Ein Unterschied zwischen eisen- und aluminiumhaltigen Fällmitteln wurde nicht festgestellt. Als Synergieeffekte nachgeschalteter Filtrationsverfahren konnte die weitergehende Entfernung von Mikrokunststoffen sowie in Kombination mit der Fällmittelzugabe eine Entfärbung des Abwassers nachgewiesen werden. Durch MF und UF zeigte sich zudem eine $> 90 \%$ ige Entfernung von Resistenzgenen und Bakterien.

Filtrationsverfahren stellen somit eine Schlüsseltechnologie in Bezug auf die Minimierung der Phosphor- und Feststoffemissionen dar.

Der Untersuchungsschwerpunkt (3) bewertet den Einfluss der Vorbehandlung, Aktivkohleauswahl, Leerbettkontaktzeit (EBCT) sowie biologische Prozesse in Aktivkohlefiltern. Für die Übertragbarkeit der Ergebnisse wurden Zu- und Ablauf der Aktivkohlefilter mittels Size Exclusion Chromatography mit Online-DOC- und UV_{254nm}-Detektion untersucht sowie eine Bilanzierung des DOC, der in den Aktivkohlefiltern adsorbiert oder/und biologisch abgebaut wird, durchgeführt. Basierend auf den Ergebnissen wurden Hinweise für die Auslegung abgeleitet. Aktivkohlen mit einem hohen Meso- und Mikroporenanteil erwiesen sich bei DOC-Zulaufkonzentrationen $< 7 \text{ mg/l}$ in Schnellfilterversuchen, halb- und großtechnischen Versuchen als vorteilhaft für die Entfernung von Spurenstoffen. Aktivkohleunabhängig zeigte sich, dass die Adsorptionskapazität (bis zum Erreichen des Abbruchkriteriums) ab $\text{EBCT} \geq 20 \text{ min}$ stagniert. Für die Auslegung von Aktivkohlefiltern ist somit eine $\text{EBCT} \geq 20 - 30 \text{ min}$ heranzuziehen. Durch die Parallelschaltung von Filtern kann die Aktivkohleausnutzung weiterhin gesteigert werden, hierzu wurde eine potentielle Anfahrstrategie mit $\text{EBCT} < 20 \text{ min}$ bis zum Erreichen des Abbruchkriteriums mit anschließender Erhöhung auf $> 20 \text{ min}$ identifiziert. Bei einer weitestgehenden Feststoffentfernung im Zulauf (wie bei TF oder membranbasierten Verfahren) wird die Rückspülung von Aktivkohlefiltern maßgeblich durch die biologische Aktivität initiiert und liegt durchschnittlich bei $0,1 \text{ l/Wo (MF|UF)} - 1,2 \text{ l/Wo (TF)}$. Abwassertemperatur, Sauerstoff- und Nährstoffkonzentrationen sowie -verhältnisse tragen hierbei maßgeblich zur Verschiebung des Intervalls bei. Im Falle von Ammonium- und Nitrit-Stickstoff $> 0,5 \text{ mg/l}$ ist mit einer Zunahme der Rückspülhäufigkeit zu rechnen. Nach etwa 40 – 50 d konnte die Entfernung von schlecht adsorbierbaren Spurenstoffen basierend auf biologischen Prozessen nachgewiesen werden. Unter Ausnutzung der Adsorptionskapazität sowie biologischer Prozesse zeigte sich ein ähnlicher bis geringerer Aktivkohlebedarf bei Aktivkohlefiltern im Vergleich zu dem nachgeschalteten Einsatz von Pulveraktivkohle. Das Potential zur biologischen Entfernung von Spurenstoffen, die schlecht bis mäßig adsorbierbar, jedoch biologischen Prozessen zugänglich sind, stellt ein Alleinstellungsmerkmal für biologisch wirksame Aktivkohlefilter dar.

Abstract

The effluent from conventional wastewater treatment plants contains residual concentrations of organic substances, nutrients (such as phosphorus and nitrogen) and is a source of anthropogenic organic micropollutants, microplastics and (antibiotic-resistant) bacteria and genes. More stringent quality standards and increased water scarcity demand the implementation of advanced treatments for wastewater effluents. Filtration processes coupled with activated carbon filters are an adequate advanced treatment of such effluents. The existing treatment processes as well as the effluent composition determine the need and effectiveness of an advanced treatment. This work focuses on three research topics (1) effluent characterisation and surrogate parameters determination, (2) advanced phosphorus and solids removal and (3) activated carbon filtration.

The results of research topic (1) showed that the total dissolved phosphorus (sTP) contains approximately 90 % dissolved reactive phosphorus (sRP) and 10 % dissolved non-reactive phosphorus (sNRP), with $sNRP = 51 \pm 14 \mu\text{g/L}$. sNRP directly influences the minimum TP effluent concentration. Dissolved organic carbon (DOC) experiments showed that approximately 21.5 ± 8.2 % of the DOC is biodegradable and thus there is potential for further biological removal. Adsorption analyses showed that 20 ± 3 % of the DOC is not adsorbable and that biological processes lead to a decrease of good to well absorbing DOC fractions ($K > 100 (\text{mg/g}) \cdot (\text{L/mg})^{(1/n)}$). The developed sampling method of weekly mixed samples equivalent to 7 times 24-hour mixed samples is suitable for organic micropollutants detection and for concentration and load determination. Additionally, representative indicator substances were chosen (amisulpride, benzotriazole, candesartan, clarithromycin, carbamazepine, citalopram, diclofenac, hydrochlorothiazide, irbesartan, metoprolol, sum of 4.5-methyl-1H-benzotriazole, venlafaxine). It was shown that one indicator substance can be used as proxy for the removal of several micropollutants. Furthermore, it was demonstrated that the spectral absorption coefficient at 254 nm ($UV_{254\text{nm}}$), equivalent to ozonation and powdered activated carbon, can also be used as a surrogate parameter for (biologically active) activated carbon filters.

In research topic (2) the efficiency of cloth filtration (CF) and micro- (MF) and ultrafiltration (UF) for advanced phosphorus and solids removal were analysed. CF and the membrane-based processes achieved $TP < 100 \mu\text{g/L}$. A difference between CF and MF or UF in terms of TP removal was found at $< 100 \mu\text{g/L}$. For CF, different pile fabrics (microfibre (PES-14) and ultrafibre (UFH-12)) were evaluated. Regardless of the pile fabric used, TP was $< 100 \mu\text{g/L}$, with $sTP > 50$ %. For $sRP < 50 \mu\text{g/L}$ a relative dosage (β -value) $> 5 \text{ mol Me}^{3+}/\text{mol P}$ is required. Here, the sRP effluent and influent concentration influence the β value. A difference between iron- and aluminium-containing coagulants was not found. As synergy effects of the filtration processes, removal of microplastics and, in combination with the addition of precipitants, a decoloration of the wastewater were observed. MF and UF also showed a > 90 % removal of resistance genes and bacteria. Filtration processes represent a key technology in terms of reducing phosphorus and solid emissions.

In research topic (3) the influence of pre-treatment, activated carbon type, empty bed contact time (EBCT) and biological processes on activated carbon filters was evaluated. The influent and effluent of the activated carbon filters were characterized by Size Exclusion Chromatography with online DOC and $UV_{254\text{nm}}$ detection. A mass balance of the DOC adsorbed

and/or biodegraded in the activated carbon filters was also performed. Activated carbons with high proportion of meso and micro pores proved advantageous for the micropollutants removal at DOC influent concentrations < 7 mg/L in rapid filter tests, pilot- and full-scale tests. Regardless of the activated carbon, it was shown that the adsorption capacity (until the criterion for reactivation is reached) remains constant after $\text{EBCT} \geq 20$ min. For the design of activated carbon filters, an $\text{EBCT} \geq 20 - 30$ min is suggested. By parallel connection of filters, the activated carbon utilization can be further enhanced. For this purpose, a potential start-up strategy with $\text{EBCT} < 20$ min until the criterion for reactivation is reached with subsequent increase to > 20 min was identified. Given that CF or membrane-based processes previously removed the influent solids, the backwashing of activated carbon filters could be mainly attributed to the biological activity. Backwashing frequency was in average $0.1 \text{ 1/Wo (MF|UF)} - 1.2 \text{ 1/Wo (CF)}$. Wastewater temperature, oxygen and nutrient concentrations modified the required backwashing frequency. In case of ammonium and nitrite > 0.5 mg/L an increase of the backwash frequency was observed. The biological removal of poorly adsorbable micropollutants started after about 40 – 50 d. Due to the utilization of the adsorption capacity as well as biological removal potential, a similar to lower activated carbon requirement was found for activated carbon filters in comparison to powder activated carbon processes. The potential for biological removal of micropollutants, which are poorly to moderately adsorbable but accessible to biological processes, is a unique selling point for biologically activated carbon filters.

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	I
Kurzfassung	III
Abstract	V
Inhaltsverzeichnis	VII
1 Einleitung	1
1.1 Qualitätsziele und Notwendigkeit der weitergehenden Abwasserbehandlung	1
1.2 Zielstellung	3
1.3 Forschungsprojekte und Publikationen	4
2 Grundlagen	6
2.1 Charakterisierung des Kläranlagenablaufs	6
2.1.1 Phosphorverbindungen.....	8
2.1.2 Organische Summenparameter	9
2.1.3 Anthropogene organische Spurenstoffe	12
2.2 Chemische Phosphorentfernung	15
2.3 Abwasserfiltration zur Phosphor- und Feststoffentfernung	18
2.3.1 Tuchfiltration.....	20
2.3.2 Mikro- und Ultrafiltration.....	23
2.4 Adsorptionsverfahren – Aktivkohlefiltration zur Spurenstoffentfernung	25
2.4.1 Adsorptionskinetik und -gleichgewicht.....	25
2.4.2 Einflussfaktoren.....	28
2.4.3 Auslegungs-, Prozess- und Betriebsparameter	30
2.4.4 Verfahrenseinbindung und -konfiguration auf kommunalen Kläranlagen.....	33
2.4.5 Schnellfilterversuche	35
2.4.6 Biologische Prozesse in Aktivkohlefiltern	36
2.4.7 Vergleich von Aktivkohlefiltern zur Spurenstoffentfernung	40
3 Material und Methoden	42
3.1 Untersuchungen im halb- und großtechnischen Maßstab	42
3.1.1 Fällungs- und Flockungsstufe	43
3.1.2 Filtrationsverfahren	43
3.1.3 Aktivkohlefiltration.....	45
3.2 Untersuchungen im Labormaßstab	48
3.2.1 Fällungs- und Flockungsversuche	48
3.2.2 Charakterisierung und Quantifizierung von Biomasse aus Aktivkohlefiltern	48
3.2.3 Aufnahme der Aktivkohleoberfläche	49
3.2.4 Schnellfilterversuche	50
3.2.5 Adsorptionsisotherme und -analyse.....	51
3.3 Probenahme und Analytik.....	52
3.3.1 Probenahme	52
3.3.2 Anthropogene organische Spurenstoffe	52
3.3.3 Flüssigkeitschromatographie-Kohlenstoffdetektion	53
3.3.4 Konventionelle Parameter	54
3.3.5 Mikroplastik, fakultativ-pathogene Bakterien sowie Resistenzgene	55
3.4 Datenaufbereitung, -auswertung und Begriffsdefinition	56
4 Untersuchung des Kläranlagenablaufs und Ableitung von Surrogatparametern	59
4.1 Charakterisierung des Kläranlagenablaufs	59
4.1.1 Phosphorfraktionierung	60

4.1.2	Charakterisierung der organischen Inhaltsstoffe	61
4.1.3	Anthropogene organische Spurenstoffe – Probenahme und Vorkommen.....	67
4.2	Indikatorsubstanzen und Surrogatparameter der Spurenstoffentfernung.....	70
4.2.1	Ableitung von Indikatorsubstanzen	70
4.2.2	Spektraler Absorptionskoeffizient als Surrogatparameter für Aktivkohlefilter	74
4.3	Schlussfolgerungen	78
5	Untersuchungen zur weitestgehenden Phosphor- und Feststoffentfernung	80
5.1	Weitestgehende Phosphorentfernung	80
5.1.1	Nachgeschaltete Phosphorentfernung mittels kationischer Fällmittel	80
5.1.2	Fällmittelbedarf, Einflussfaktoren und Schlammanfall der Phosphorentfernung	83
5.2	Tuchfiltration zur weitestgehenden Feststoffentfernung	86
5.2.1	Leistungsnachweis der Ablaufqualität mit Mikro- und Ultrafaser-Polstoff	86
5.2.2	Energiebedarf und Spülwasseranfall in Abhängigkeit von Filterbelastung.....	91
5.2.3	Leistungsvergleich mit membranbasierten Verfahren und Synergieeffekte	93
5.2.4	Synergieeffekte nachgeschalteter Filtrationsverfahren	94
5.3	Schlussfolgerungen	98
6	Untersuchungen zur Aktivkohlefiltration	99
6.1	Auslegungs- und Prozessparameter	100
6.1.1	Einfluss der Aktivkohle	100
6.1.2	Leerbettkontaktzeit.....	105
6.2	Betriebsparameter und -verhalten	111
6.2.1	Einfluss der Vorbehandlung	111
6.2.2	Einfluss von biologischen Prozessen.....	112
6.2.3	Durchbruchverhalten von organischen Stoffen	120
6.2.4	Durchbruchverhalten von organischen Spurenstoffen	125
6.3	Parallelschaltung von Aktivkohlefiltern	131
6.3.1	Momentane und integrale Betrachtung	131
6.3.2	Betriebsstrategien und biologische Regeneration	133
6.4	Schlussfolgerungen und Hinweise zur Auslegung.....	135
7	Fazit und Ausblick.....	138
	Abkürzungsverzeichnis.....	141
	Literaturverzeichnis.....	144
	Abbildungsverzeichnis.....	161
	Tabellenverzeichnis	168
	Anhang.....	170

1 Einleitung

1.1 Qualitätsziele und Notwendigkeit der weitergehenden Abwasserbehandlung

Die Minimierung der (Schad)Stoffemissionen aus der Siedlungsentwässerung gewinnt im Zuge der Einhaltung der Gewässerqualität, Sicherung der Nutzbarkeit von Gewässern, steigender Wasserknappheit und der damit verbundenen Notwendigkeit zur Wasserwiederverwendung sowie dem Schutz der Trinkwasserressourcen zunehmend an Bedeutung. Der rechtliche Ordnungsrahmen für den europaweiten Gewässerschutz wurde mit der Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) im Jahr 2000 gelegt: „Wasser ist keine übliche Handelsware, sondern ein ererbtes Gut, das geschützt, verteidigt und entsprechend behandelt werden muss“ (EU, 2000). Die Kernaufgabe der WRRL stellt hierbei die Erreichung eines guten ökologischen sowie chemischen Zustandes der Gewässer dar, den ein überwiegender Teil der deutschen Oberflächengewässer derzeit nicht erfüllt (BMUB et al., 2016). In der Vergangenheit stand vor allem ein emissionsbezogener Ansatz mit einer anlagenbezogenen Minimierung von Stoffeinträgen in das Gewässer im Vordergrund. Heute wird regional zunehmend ein immissionsbezogener Ansatz verfolgt, bei dem die Aufnahmefähigkeit des Gewässers im Vordergrund steht.

Die Gewässerqualität wird maßgeblich durch anthropogene Emissionen aus der Landwirtschaft und Siedlungsentwässerung geprägt. Nach der Abwasserverordnung (AbwV, 2016) sind (emissionsbasierte) Ablaufkonzentrationen nach Größenklasse der Kläranlage festgelegt. Die Menge und Schädlichkeit des eingeleiteten Abwassers ist so gering zu halten, wie es durch die in Betracht kommenden Verfahren nach dem Stand der Technik möglich ist (WHG, 2016). Konventionelle Kläranlagen ohne weitergehende oxidative oder/und adsorptive Behandlungsstufe führen nur zu einer unzureichenden Entfernung der anthropogenen organischen Spurenstoffe (Joss et al., 2005; Ternes, 1998). Gesetzliche Grundlagen sind weder auf europäischer noch auf nationaler Ebene konkretisiert, sodass die Ableitung der Maßnahmen bis dato indirekt erfolgt. Auf regionaler Ebene existiert mit dem Arbeitspapier „Spurenstoffelimination auf kommunalen Kläranlagen in Baden-Württemberg“ (KOMS-BW, 2018; MUKE-BW, 2018) oder den Handlungsempfehlungen aus Nordrhein-Westfalen (KOMS-NRW, 2016) eine erste Grundlage für Anlagen zur Spurenstoffentfernung. In der Schweiz hingegen wurden bereits zwölf Leitsubstanzen definiert, aus den sechs Substanzen zu 80 %, bezogen auf den Kläranlagenzulauf, entfernt werden müssen (UVEK, 2016).

Lösungsansätze sehen, bedingt durch die Einschränkungen von quellorientierten Maßnahmen, die Ergänzung/ Erweiterung der Kläranlagen mit weitergehenden Verfahrensstufen, als eine End-of-Pipe-Lösung, vor (BMUB et al., 2017). Der Fokus in der wasserwirtschaftlichen Praxis zur Reduzierung von prioritären Stoffen liegt derzeit bei den Größenklassen 3 bis 5 und basiert auf dem Ansatz der Frachtminimierung (Hillenbrand et al., 2016; Hillenbrand et al., 2014). Relevant für die in der WRRL berücksichtigten Wasserorganismen und Lebensgemeinschaften sind jedoch weniger Frachten, sondern vielmehr Effektkonzentrationen.

Gerade kleine und mittlere Oberflächengewässer sind in Zeiten von Niedrigwasser durch Einleitungen aus (kommunalen) Kläranlagen bestimmt (Fundneider, Flick, et al., 2018), wohingegen der Drang zur Wasserwiederverwendung in diesen (Trocken)Phasen zunimmt. Organische Spurenstoffe führen beispielsweise zum Diversitätsverlust in Oberflächengewässern (Brettschneider et al., 2019; Oehlmann et al., 2019) oder der Verweiblichung von Fischen (Routledge et al., 1998; Tyler et al., 2008). Bei Abflussverhältnissen, die durch

Starkregenereignisse geprägt sind, wird der Abwasseranteil im Gewässer durch die Misch- oder/ und Regenwasserentlastung (einzugsgebietsspezifisch) beeinflusst. Hierbei stellt sich immer häufiger die Frage, ob die bisherigen Instrumente der Siedlungsentwässerung (Ableitung, Entlastung und Behandlung) für die geforderten Ziele zur Erreichung eines guten Gewässerzustandes (nach OGeV (2016)), dem Schutz der Ressource sowie (zukünftig vermehrt) der Wasserwiederverwendung von Wasser genügen. Die (regional) wachsende Wasserknappheit könnte, lokal infolge der Qualitätssteigerung des Kläranlagenablaufs, durch die Implementierung von weitergehenden Verfahren und der Wiederverwendung des aufbereiteten Abwassers gemindert/ kompensiert werden.

Die bestehenden Verfahrenstechniken sowie die Abwasserzusammensetzung, ein Produkt der Zivil- und Konsumgesellschaft, nehmen Einfluss auf die Effektivität und Notwendigkeit der weitergehenden Abwasserbehandlung. Nach der konventionellen biologischen Behandlung wird die Ablaufqualität maßgeblich durch gelöste Stoffe sowie durch die unvollständige Abscheidung von suspendierten Stoffen aus der Nachklärung bestimmt. Somit spielen neben den gelösten Substanzen auch suspendierte Stoffe und deren Auswirkungen auf nachgeschaltete Verfahren, bei der Einhaltung zukünftiger Anforderungen eine entscheidende Rolle. Abwasser aus Kläranlagen enthält nach den konventionellen Verfahren Restkonzentrationen an organischen Substanzen, Nährstoffen (wie Stickstoff und Phosphor) und stellt einen signifikanten Eintragspfad für anthropogene Spurenstoffe, Mikroplastikstoffe (Hartmann et al., 2019; Tagg et al., 2015) und (antibiotikaresistente) Bakterien und Gene (Brown et al., 2019; Rizzo et al., 2013; Schwartz et al., 2003) in Oberflächengewässer dar. Bedingt durch die stetige Weiterentwicklung der Sensitivität von Analyseverfahren für Abwassermatrizes nimmt die Zahl der nachgewiesenen organischen Substanzen stetig zu. Hierbei sollte die Priorisierung der Schadstoffe (mit hoher Persistenz und Trinkwasserrelevanz) in Relation mit den (ökotoxikologischen) Effekten erfolgen. Zur Minimierung der Emissionen werden aktuell Maßnahmen quellorientiert oder nachgelagert an Punktquellen der Siedlungsentwässerung diskutiert (BMUB et al., 2017). Betreiber kommunaler Kläranlagen sind vermehrt mit der Thematik konfrontiert und stehen vor den Fragen, ob/ wie/ wann ein Umbau oder eine Erweiterung zur Erreichung zukünftiger Anforderungen erforderlich ist. Das Thema der weitergehenden Abwasserbehandlung wird hierbei von zusätzlichen Anforderungen an die Nährstoffminimierung, Energieeffizienz, Reduzierung der Treibhausgasemissionen, Klärschlammverwertung im Hinblick auf Phosphorrückgewinnung begleitet oder sogar beeinflusst.

Ein einheitliches Verfahren zur Entfernung der Schadstoffe existiert nicht, das individuell standortunabhängig implementiert werden kann und die derzeit diskutierten Substanzen unschädlich macht. Eine Vielzahl von adsorptiven (Benstöm, Nahrstedt, et al., 2017; Mailler et al., 2016; Metzger, 2010; Nowotny, 2008), oxidativen (Huber et al., 2005; Ternes et al., 2003) und physikalischen Verfahren (Jacob et al., 2010; Kazner et al., 2008; Kazner et al., 2009; Rodriguez-Mozaz et al., 2015) sowie Verfahrenskombinationen (Bitterwolf et al., 2017; Knopp, Prasse, et al., 2016; Löwenberg et al., 2017; Reungoat et al., 2010) wurden bereits im Kontext der weitergehenden Abwasserbehandlung untersucht und im Hinblick auf die Synergien zur Minimierung weiterer (Schad)Stoffe überprüft Fundneider, Herrling, et al. (2018). Hierbei weisen nach Joss et al. (2008) die Ozonung und Aktivkohlefiltration nach der biologischen Behandlungsstufe das Potenzial auf, die in die Gewässer emittierten organischen Spurenstoffe deutlich zu reduzieren.

Nachgeschaltete Filtrationsverfahren stellen eine Schnittstelle und (Schutz)Barriere zwischen konventionellen Kläranlagen und weitergehenden Verfahren dar. Diese wurden oder werden im Zuge der verschärften Phosphoranforderungen (regional) implementiert, wobei die Grenzen und Möglichkeiten der Filtrationsverfahren im Spannungsfeld der zukünftigen Anforderungen nicht definiert sind. Die Aktivkohlefiltration ist ein etabliertes Verfahren in der Trinkwasseraufbereitung zur Entfernung organischer Substanzen (Sontheimer et al., 1988). Die Übertragung der Auslegungsparameter auf kommunales Abwasser ist jedoch nicht abschließend untersucht. Im Hinblick auf die Festlegung der Betriebsparameter (wie Kontaktzeit, Filtergeschwindigkeit) zur Aktivkohleausnutzung für die Entfernung organischer Spurenstoffe, Aktivkohleauswahl (wie Ausgangsmaterial, Porenradienverteilung) sowie den Einfluss der Vorbehandlungsverfahren (adsorptive und biologische Prozesse) besteht weiterer Forschungsbedarf (Benstöm, Nahrstedt, et al., 2017). Zudem fehlen Erkenntnisse zur synergetischen Auswirkung biologischer Prozesse in Aktivkohlefiltern sowie deren Einflussfaktoren.

1.2 Zielstellung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Untersuchungen mit dem Ziel durchgeführt, eine weitestgehende Entfernung von Feststoffen, Phosphor und Spurenstoffen zu erzielen sowie, bedingt durch die Verfahrenskombinationen im Bereich der Abwasserfiltration, Synergieeffekte aufzuzeigen. Ein Schwerpunkt lag auf den erzielbaren Phosphorkonzentrationen respektive den Verfahrensgrenzen von Fällung und Flockung in Kombination mit Tuch- oder Membranfiltration. Hintergrund stellten hierzu die verschärften Anforderungen an Phosphor infolge der Zielwerterreichung der WRRL dar. Zudem sollten Synergieeffekte zu zukünftig relevanten Parametern wie Mikroplastik und fakultativ-pathogene Bakterien und Resistenzgenen aufgezeigt werden, die bis dato nicht systematisch im Kontext der Betriebsweise zur weitestgehenden Phosphor- und Feststoffentfernung vorlagen.

Die Untersuchungen zur Aktivkohlefiltration dienten dem Aufzeigen des Einflusses von Auslegungs- und Betriebsparametern, die maßgeblich den Ressourcenbedarf des Verfahrens beeinflussen. Hierbei wurden die Auswirkungen der Leerbettkontaktzeit sowie der Symbiose von adsorptiven und biologischen Prozessen näher untersucht. Im Einzelnen stehen folgende Punkte, gegliedert in drei Themenbereiche, im Fokus:

Untersuchungen des Kläranlagenablaufs und Ableitung von Surrogatparametern:

- Quantifizierung der prozesstechnischen und gewässerrelevanten Phosphorfraktionen
- Repräsentative Spurenstoffprobenahme im Kontext der weitestgehenden Abwasserbehandlung zur Ableitung repräsentativer Frachten und Bewertung der Verfahren
- Charakterisierung organischer Substanzen basierend auf Adsorptionsanalysen und der Flüssigkeitschromatographie zur Sicherung der Übertragbarkeit
- Aufzeigen von Indikatorsubstanzen, die stellvertretend für eine Vielzahl von organischen Spurenstoffen stehen und ein ähnliches Verhalten während der Aufbereitung durch Aktivkohlefilter aufweisen
- Feststellung der Eignung des spektralen Absorptionskoeffizienten zur Überwachung der Spurenstoffentfernung in Aktivkohlefiltern in Analogie zu Pulveraktivkohleverfahren

Untersuchungen zur weitestgehenden Phosphor- und Feststoffentfernung:

- Erfassung des spezifischen Fällmittelbedarfs und Einflussfaktoren zur Erreichung von Phosphorkonzentrationen $<< 50 \mu\text{g/l}$ und die Ermittlung von Systemgrenzen der Nachfällung in Kombination mit der Flockungsfiltration
- Aufzeigen von Synergieeffekten durch nachgeschaltete Filtrationsverfahren, wie die Entfernung von Mikroplastik, den Rückhalt von Resistenzgenen oder der Schutz von (stoßartigen) Feststoffbelastungen nachfolgender Verfahrensstufen
- Quantifizierung der Leistungsfähigkeit und Verfahrensgrenzen der Tuchfiltration unter Anwendung verschiedener Polstoffe zur Phosphor- und Feststoffentfernung
- Vergleich der Tuchfiltration mit membranbasierten Verfahren zur Erreichung von Phosphorkonzentrationen $<< 100 \mu\text{g/l}$

Untersuchungen zur Aktivkohlefiltration:

- Welchen Einfluss nehmen Prozess- und Betriebsparameter auf die Leistungsfähigkeit der Aktivkohlefiltration? Ist die Aktivkohlefiltration in Bezug auf Ressourceneinsatz vergleichbar mit Anwendungen der Pulveraktivkohle? Welche Anpassungen sind am Verfahren vorzunehmen um den Ressourceneinsatz zu verringern?
- Welchen Anteil nehmen biologische Prozesse in Aktivkohlefiltern an der Entfernung von organischen Substanzen und beeinflussen diese die adsorptive Entfernung negativ?
- Wirkt sich die weitestgehende Phosphorentfernung langfristig negativ auf die biologischen Prozesse in Aktivkohlefiltern aus?
- Welche Ablaufqualität lässt sich mit welcher Verfahrenskombination erzielen? Wie sind Verfahren bedingt durch aktuelle und zukünftige Qualitätsziele einzuordnen?
- Wie hoch ist die Betriebszeitverlängerung infolge von parallelgeschalteten Filterzellen als Grundlage für den (Ressourcen)Vergleich einzuordnen?

1.3 Forschungsprojekte und Publikationen

Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen der Tätigkeit als Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fachgebiet Abwasserwirtschaft, Institut IWAR, Technische Universität Darmstadt, von September 2015 bis September 2020 angefertigt. Basis für die Bearbeitung und Finanzierung der Untersuchungen bildeten maßgeblich folgende Forschungsprojekte:

- Weitergehende Entfernung von Spurenstoffen, Mikroplastik und antibiotikaresistenten Keimen auf der Kläranlage des Abwasserverbands Langen/ Egelsbach/ Erzhausen unter Berücksichtigung einer weitergehenden P-Elimination im Rahmen einer großtechnischen Versuchsanlage (2015 – 2019)
- Entwicklung eines nachhaltigen Wasserressourcen-Managements im Einzugsgebiet der Nidda. Verbundprojekt im Rahmen der Förderinitiative des Bundes für den nachhaltigen Gewässerschutz in Deutschland (2015 – 2018)

Im Rahmen der Tätigkeit wurden folgende Publikationen im Bereich der weitergehenden Abwasserbehandlung und Gewässerschutz angefertigt, die Bestandteil der Dissertation sind:

- **Fundneider, T., Alejo, L., & Lackner, S. (2020).** Tertiary phosphorus removal to extremely low levels. IWA Nutrient Recovery & Removal Conference, Espoo, Finnland.

- Alejo, L., **Fundneider, T.**, Atkinson, J., & Lackner, S. (2020). Wisdom of the crowd: ensemble methods to forecast extremely low levels of phosphorus in advanced wastewater treatment. IWA Nutrient Recovery & Removal Conference, Espoo, Finland.
- **Fundneider, T.**, Alejo, L., Bitter, H., Mathuni, L., Döhler, C., Reusch, F., et al. (2019). Weitestgehende Phosphorentfernung und Synergieeffekte der Tuch- und Membranfiltration als nachgeschaltete Filtrationsverfahren in der Abwasserbehandlung. In H. Lyko (Ed.), *Membrantechnik zur Wasseraufbereitung und Abwasserreinigung* (1 ed.): Vulkan-Verlag GmbH.
- **Fundneider, T.**, & Lackner, S. (2019). Impact of EBCT on Loading and Operation Strategies of GAC Filters. 11th Micropol & Ecohazard Conference 2019, Seoul.
- **Fundneider, T.**, & Lackner, S. (2019). Granulierte Aktivkohle – Ergebnisse aus Hessen von der Pilotanlage des Abwasserverbands Langen, Egelsbach, Erzhausen. 90. Darmstädter Seminar - Trends und Herausforderungen der weitergehenden Abwasserbehandlung, Darmstadt.
- **Fundneider, T.**, & Lackner, S. (2019). Weitergehende Entfernung von Spurenstoffen, Phosphor, Mikroplastik und antibiotikaresistenten Keimen auf der Kläranlage des Abwasserverbandes Langen, Egelsbach, Erzhausen. Technische Universität Darmstadt. Institut IWAR. Fachgebiet Abwasserwirtschaft. Abschlussbericht. Darmstadt.
- **Fundneider, T.**, & Lackner, S. (2019). Weitestgehende Phosphorreduktion und potentielle Synergieeffekte der Abwasserfiltration. DWA-Landesverbandstagung Baden-Württemberg, Pforzheim.
- **Fundneider, T.**, Alejo, L., Bitter, H., Mathuni, L., Döhler, C., Reusch, F., et al. (2019). Weitestgehende Phosphorentfernung und Synergieeffekte der Tuch- und Membranfiltration als nachgeschaltete Filtrationsverfahren in der Abwasserbehandlung. *gwf - Wasser|Abwasser*(07-08).
- **Fundneider, T.**, Matthies, L., Breunig, A., & Lackner, S. (2019). Spurenstoffreduktion mittels granulierter Aktivkohle – Prozess- und Überwachungsparameter. *gwf - Wasser|Abwasser*(2).
- Lackner, S., & **Fundneider, T.** (2019). Weitestgehende Phosphorreduktion und potentielle Synergieeffekte der Tuch- und Membranfiltration. ÖWAV - Seminar - Weitergehende Abwasserreinigung, Wien.
- **Fundneider, T.**, Herrling, M. P., Kahl, E. P., & Lackner, S. (2018). Identifying technical synergy effects for organic micro-pollutants removal. *Water Practice and Technology*, 13(2). doi:10.2166/wpt.2018.041
- **Fundneider, T.**, Flick, K., Kraft, O., Härtel, L., & Lackner, S. (2018). Immissionsbasierte Maßnahmen in der Siedlungswasserwirtschaft für einen ganzheitlichen Gewässerschutz. *KW - Korrespondenz Wasserwirtschaft*, 11(8), 450 - 458.
- **Fundneider, T.**, Herrling, M. P., Kahl, E. P., & Lackner, S. (2017). Identifying technical synergy effects for organic micro-pollutant removal. IWA 10th Micropol & Ecohazard Conference Wien, Austria.

2 Grundlagen

Die weitestgehende Entfernung von Phosphat mittels Fällung und Flockung in Kombination mit Filtration gewinnt im Zuge der Verschärfung der Ablaufqualität zunehmend an Bedeutung. Nachfolgend werden die chemisch-physikalischen Zusammenhänge der Fällung und Flockung sowie ausgewählter Verfahren zur Feststoffabscheidung erläutert. Weiterhin erfolgt ein Überblick zu den adsorptiven Verfahren der Spurenstoffentfernung mit dem Fokus auf der granulierten Aktivkohle.

2.1 Charakterisierung des Kläranlagenablaufs

Der Kläranlagenablauf stellt ein Vielstoffgemisch dar. Die Verfahren der konventionellen Abwasserbehandlung sowie die Anforderungen an die Ablaufqualität nehmen maßgeblich Einfluss auf die Zusammensetzung. Das Abwasser und somit auch der Kläranlagenablauf sind geprägt durch häusliche (menschliche Ausscheidungen, Dusch-/Badewasser, persönliche und häusliche Pflegeprodukte), gewerbliche und industrielle Quellen (Tchobanoglous et al., 2014). Neben den Einleitern im Kläranlageneinzugsgebiet beeinflusst die Ableitung des Niederschlagwassers in einem Misch- oder Trennsystem die Zusammensetzung sowie Stoffkonzentrationen im Abwasser. Bedingt durch die heterogene Zusammensetzung klassifizieren sich die Abwasserinhaltsstoffe anhand von physikalischen, chemischen (organisch/ anorganisch) und biologischen Eigenschaften (Tchobanoglous et al., 2014).

(1) Physikalische Charakterisierung:

Zur Quantifizierung der physikalischen Parameter dienen Absorption/ Transmission, Trübung, Anzahl und Größe von Partikeln, Färbung und Temperatur (Crittenden et al., 2012). Die Färbung ist ein Indikator für den organischen Hintergrund (wie Humin- und Fulvinsäuren), das Vorkommen von natürlichen Metallen (wie Eisen oder Mangan) sowie für die Trübung. Die scheinbare Färbung erfolgt ohne Probenvorbehandlung, wohingegen die wahre Färbung sich auf gelöste/ kolloidal gelöste Inhaltsstoffe bezieht (DIN-EN-ISO, 1994). Eine Größeneinteilung von Inhaltsstoffen lässt sich wie folgt vornehmen (Bitton, 2005; DVGW, 1987; Jekel et al., 2017; Slipko et al., 2019; Tchobanoglous et al., 2014):

$< 0,001 \mu\text{m}$	molekular gelöste Stoffe, wie Phosphat (PO_4^{3-}), Ammonium (NH_4^+), Nitrat (NO_3^-)
$\geq 0,001 \mu\text{m} - \leq 1 \mu\text{m}$	kolloidal gelöste Stoffe, wie Nanopartikel ($0,001 \mu\text{m} - 0,1 \mu\text{m}$), Bakterienzellen ($> 0,3 \mu\text{m}$, z.B. <i>Mycoplasma</i>), Viren ($< 0,02 - 0,35 \mu\text{m}$), Plasmid DNA (MW: 2.172 kDa, Länge: $0,455 \mu\text{m}$; Gyrationradius: $0,071 \mu\text{m}$), lineare DNA (MW: 325 kDa; Länge: $0,17 \mu\text{m}$; Gyrationradius: $0,037 \mu\text{m}$)
$\geq 1 \mu\text{m}$	Suspension, Partikel, suspendierte Stoffe, wie Bakterienzellen ($1 - 2 \mu\text{m}$, z.B. <i>Escherichia coli</i> , <i>Pseudomonas aeruginosa</i>), fadenförmige Bakterien ($< 100 \mu\text{m}$), Mikroplastik ($\leq 5.000 \mu\text{m}$)

Nach Tiehm et al. (1999) sind über 80 % der Partikelmasse im Ablauf der Nachklärung im Größenbereich $< 100 \mu\text{m}$. Der Partikelgrößenbereich nach Sedimentationsprozessen liegt nach Boller et al. (1998) $< 30 - 100 \mu\text{m}$. Der Kläranlagenablauf mit

konventioneller Nachklärung enthält abfiltrierbare Stoffe (AFS) (in der Regel $< 20 \text{ mg/l}$) und somit eine Vielzahl an partikulär gebundenen chemischen sowie biologischen Inhaltsstoffen, vgl. DWA (2016). AFS bestehen vorwiegend aus Resten von Belebtschlammflocken sowie dispergierten Bruchstücken und sind somit hauptsächlich biogenen Ursprungs. Etwa 50 – 70 % der AFS sind organisch, Eisen- und/oder Aluminiumhydroxide stellen die restlichen 30 – 50 % dar, vgl. Barjenbruch (1997).

- (2) **Chemische Charakterisierung** (Crittenden et al., 2012; Tchobanoglous et al., 2014): Die chemische Charakterisierung ist durch die Quantifizierung der anorganischen und organischen Inhaltsstoffe mit Hilfe der nachfolgend aufgelisteten Parameter möglich. Durch die Kopplung mit der physikalischen Charakterisierung können die Parameter in gelöst, kolloidal oder partikulär eingestuft werden.

anorganisch: Phosphat (PO_4^{3-}), Stickstoff, (NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^-), Säurekapazität, pH-Wert, Leitfähigkeit, Chlorid (Cl^-), Sulfat (SO_4^{2-}), (Schwer)Metalle, Spurenelemente, verschiedene Gase (vorwiegend Sauerstoff und Kohlenstoffdioxid im Kläranlagenablauf)

organisch: Organische Stoffe setzen sich aus Kohlenstoff (C) sowie weiteren Elementen wie Wasserstoff (H), Stickstoff (N) und Sauerstoff (O) zusammen. Es gibt eine Vielzahl von chemischen Stoffen, die allgemein als anorganisch eingestuft sind, obwohl die Elemente C, H, O und N (wie Kohlenstoffdioxid, Carbonat) enthalten sind. Die Existenz von starken Kohlenstoff-Kohlenstoff-Verbindungen ist das wichtigste strukturelle Merkmal für organische Stoffe. Im (Ab)Wasserbereich können die Stoffgruppen mittels Summenparameter (wie biologischer Sauerstoffbedarf, chemischer Sauerstoffbedarf, spektraler Absorptionskoeffizient, spezifischer Absorptionskoeffizient, adsorbierbare organische gebundene Halogene) oder Einzelparameter (wie anthropogene organische Spurenstoffe) charakterisiert werden. Phosphor- und Stickstoffverbindungen können ebenfalls in organischer Form im Kläranlagenablauf vorliegen.

- (3) **Mikrobiologische und ökotoxikologische Charakterisierung** ist beispielsweise durch die Quantifizierung der toxischen Wirkung (wie Gentoxizität, Entwicklungstoxizität, Reproduktionstoxizität), hormonellen Wirkung (wie Östrogenität, Antiöstrogenität), oder spezifischer Mikroorganismen, coliformen Keimen und (resistenten) Genen möglich.

Die Zusammensetzung des (konventionellen) Kläranlagenablaufs ist für die Konzeption von weitergehenden Behandlungsverfahren essentiell. Der Gehalt an Phosphor und partikulären Stoffen nimmt signifikanten Einfluss auf die Auslegung von Filtrationsverfahren zur Phosphor- und Feststoffentfernung, wohingegen die gelösten organischen Inhaltsstoffe relevant für oxidative oder/ und adsorptive Prozesse zur Spurenstoffentfernung sind. Im Folgenden wird auf Phosphorverbindungen, organische Summenparameter und anthropogene organische Spurenstoffe eingegangen.

2.1.1 Phosphorverbindungen

Phosphor stellt (meist) den maßgeblichen Minimumfaktor für das Wachstum von Mikroorganismen dar (Correll, 1998; Tchobanoglous et al., 2014). Die Entfernung aus dem Kläranlagenablauf trägt dazu bei, dass die Einleitung und Anreicherung von (biologisch verfügbaren) Formen in Fließgewässer und Seen sowie die daraus resultierende Algenblüte und Eutrophierung minimiert werden (Tchobanoglous et al., 2014). Im Rahmen der WRRL wurden Umweltqualitätsziele definiert, die eine Steigerung der Phosphorentfernung aus dem Kläranlagenablauf erfordern. Nach OGewV (2016) müssen Fließgewässer für einen sehr guten ökologischen Zustand eine Konzentration an Gesamt-Phosphor (engl.: total phosphorus, kurz: TP) von $\leq 0,05$ mg/l (für Marschengewässer gilt $\leq 0,1$ mg/l) aufweisen. Der Kläranlagenablauf weist eine TP-Konzentration im Bereich von $< 0,1$ mg/l – 2 mg/l, abhängig von der Größenklasse der Anlage sowie regionalen Anforderungen an die Einleitung auf. Bedingt durch den Abwasseranteil können somit Überschreitungen der Anforderungen nach OGewV (2016) im Fließgewässer vorliegen.

Phosphor liegt gelöst, kolloidal und partikulär im Kläranlagenablauf vor (Bratby, 2016; Tchobanoglous et al., 2014). Eine Fraktionierung wird durch die Filtration mittels Membranfilter bei einer Porengröße von $0,45\ \mu\text{m}$ vorgenommen, womit die Fraktion $< 0,45\ \mu\text{m}$ einen Teil des kolloidalen Phosphors enthält (Scherrenberg et al., 2008; Spivakov et al., 1999). Durch die chemischen Eigenschaften der Phosphorverbindungen ist eine Einteilung in reaktive und nicht reaktive Formen möglich. Die gelöste Fraktion lässt sich in reaktive Formen (wie Ortho-Phosphate), die auf chemische Reaktionen ohne vorherige Hydrolyse oder einen oxidativen Aufschluss reagieren, kondensierte Phosphate (wie Poly-, Di-, Meta- und weitere Phosphate niedriger Oxidationsstufen wie Phosphonate) und organische Phosphate (wie Phosphonate, organische Polyphosphate und Phosphorsäureester) einteilen (Brezonik et al., 2011; Holleman et al., 2007; Nowack, 1998; Sedlak, 1991; Spivakov et al., 1999). Kondensierte und organische Phosphate gehören zu der nicht reaktiven Fraktion und benötigen eine Hydrolyse oder einen oxidativen Aufschluss vor der Kolorimetrie (Spivakov et al., 1999; Tchobanoglous et al., 2014). Ortho-Phosphate (PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- und H_3PO_4) stehen direkt für den biologischen Stoffwechsel zur Verfügung, wobei kondensierte Phosphate nach der chemischen oder biologischen Hydrolyse (nach Stunden bis Tagen) in biologisch verfügbaren Phosphor überführt werden können (Brezonik et al., 2011).

Die Bestimmung von Phosphor kann kolorimetrisch mittels Molybdänblau-Methode nach Murphy et al. (1962) erfolgen. Unter sauren Bedingungen reagieren Ortho-Phosphat-Ionen mit Molybdat- und Antimon-Ionen unter Bildung eines Antimon-Phosphormolybdat-Komplexes. Die Reduktion des Komplexes mit Ascorbinsäure, Zinkchlorid oder Hydraziniumsulfat führt zu einem stark gefärbten Molybdänblau-Komplex (Brezonik et al., 2011; Broberg et al., 1988; Murphy et al., 1962). Die Molybdänblau-Methode mit Ascorbinsäure nach DIN EN ISO 6878 (2004) erfasst neben Ortho-Phosphat auch kondensierte Phosphate sowie einige Organophosphorverbindungen, die nach Hydrolyse mittels Schwefelsäure oder Peroxodisulfat zu molybdat-reaktivem Ortho-Phosphat überführt werden. Bei schwer hydrolysierbaren Phosphorverbindungen ist ein Aufschluss mittels Salpeter- und Schwefelsäure notwendig. Die Messung der Extinktion des Molybdänblau-Komplexes erfolgt mittels Spektralphotometer bei einer Wellenlänge von 880 nm nach 10 min – 30 min und wird zur Konzentrationsbestimmung des Ortho-Phosphates herangezogen. In Abhängigkeit der Genauigkeit, DIN-Konformität sowie der Wirtschaftlichkeit findet neben der Molybdänblau-

Methode auch die Vanadat-Molybdat-Methode Einsatz in der (kontinuierlichen) Wasseranalyse (DWA, 2018). Abbildung 1 enthält einen Überblick der verschiedenen Phosphorfraktionen in Abhängigkeit des Analyseschemas mittels Kolorimetrie.

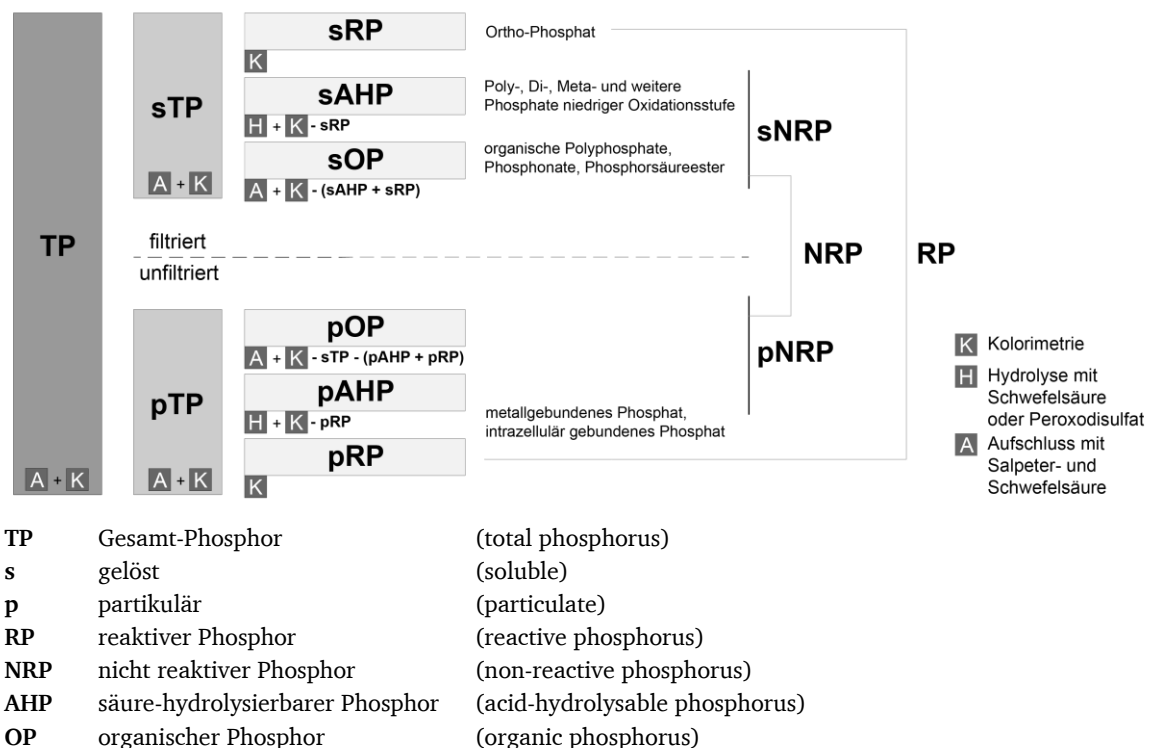


Abbildung 1: Analyseschema von Phosphorfraktionen im Kläranlagenablauf nach Spivakov et al. (1999), Gu et al. (2011), Scherrenberg et al. (2008), Neethling et al. (2016), Brezonik et al. (2011) und DIN-EN-ISO (2004)

Der Einfluss leicht reaktiver organischer Phosphorverbindungen, die mit der Molybdänblau-Methode (ohne zusätzliche Hydrolyse oder oxidativen Aufschluss) erfasst werden, nimmt bei Konzentrationen im Bereich der Nachweisgrenze von $0,5 \mu\text{g/l}$ nach DIN EN ISO 6878 (2004) zu, sodass die Angabe als gelöster reaktiver Phosphor (engl.: soluble reactive phosphorus, kurz: sRP) erfolgen sollte (Brezonik et al., 2011). Der gelöste nicht reaktive Phosphor (engl.: soluble non-reactive phosphorus, kurz: sNRP) stellt für die weitergehende Phosphorentfernung einen limitierenden Faktor dar. Die sNRP-Konzentrationen im Ablauf kommunaler Kläranlagen liegen im Bereich von $11 \mu\text{g/l}$ (Benisch et al., 2007; Gu et al., 2011; Neethling et al., 2007) bis $140 \mu\text{g/l}$ (Miehe, 2010) und bestimmen die minimale Ablaufkonzentration.

2.1.2 Organische Summenparameter

Die Charakterisierung organischer Wasserinhaltsstoffe ist über die Summenparameter Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB), Biochemischer Sauerstoffbedarf (BSB), organischer Kohlenstoff und spektraler Absorptionskoeffizient (SAK) möglich (Sontheimer et al., 1985). Für den CSB sowie den organischen Kohlenstoffgehalt erfolgt ebenfalls eine Fraktionierung in partikulär und gelöst, wohingegen der SAK nur gelöste Substanzen erfasst (Frimmel et al., 2011).

Der CSB gibt die benötigte Menge an Sauerstoffäquivalenten zur Oxidation (vorwiegend) organischer Substanzen, die der Menge an Kaliumdichromat entspricht, an (DIN, 1980). Organische Verbindungen, ausgenommen Verbindungen mit bestimmten Strukturelementen (wie Pyridinring, quartäre Stickstoffverbindungen) und eingeschlossene anorganische Verbindungen (wie Bromit-Ionen, Nitrit-Ionen), werden bei der Analyse weitgehend oxidiert

(Frimmel et al., 2011). Der Kläranlagenablauf enthält je nach Effizienz und Anlagentechnik vor allem (gelösten) refraktären CSB, der mit der (adaptierten) mikrobiologischen Gemeinschaft nicht weiter entfernt wird. Mittels des BSB wird die Massenkonzentration an gelöstem O₂ angegeben, die unter aeroben Bedingungen (mit Nitrifikationshemmung) durch biochemische Oxidation von organischen und/ oder anorganischen Stoffen im (Ab)Wasser verbraucht wird (DIN-EN, 1998; Frimmel et al., 2011). Die Inkubationszeit beträgt in der Regel 5 – 7 d, unter Lichtausschluss und bei einer Temperatur von 20 °C. Der BSB₅ liegt im Ablauf kommunaler Kläranlagen < 5 – 25 mg/l vor. Das BSB₅/CSB-Verhältnis von < 0,1 – 0,3 steht charakteristisch dafür, dass der Hauptbestandteil der organischen Stoffe im Kläranlagenablauf schwerabbaubar/ refraktär ist (Tchobanoglous et al., 2014).

Mit Hilfe des Total Organic Carbon (TOC) als Summe aller partikulär gebundenen und gelösten organischen Kohlenstoffverbindungen beziehungsweise des Dissolved Organic Carbon (DOC) als Teilmenge der gelösten Verbindungen, ist eine Charakterisierung des Kohlenstoffgehaltes möglich. Hierbei wird der Kohlenstoff durch Oxidation in Kohlenstoffdioxid überführt und quantifiziert. Das sCSB/DOC-Verhältnis im Ablauf einer kommunalen Kläranlage liegt im Bereich zwischen 2 – 3 (DWA, 2019b; Rickert et al., 1971).

Neben den konventionellen Summenparametern wird der SAK als Ersatzmaß für organische Wasserinhaltsstoffe herangezogen (Sontheimer et al., 1985; Tchobanoglous et al., 2014). Organische Stoffe mit spezifischer Molekülstruktur (Chromophore: ungesättigte und/ oder aromatische Verbindungen) absorbieren ultraviolette (UV) Strahlung, die allgemein definiert ist bei einer Wellenlänge zwischen 100 – 400 nm. Die spezifischen Molekülstrukturen desorbieren die kurzwellige/ hochenergetische Anregung der UV-Strahlung, die der Anregung von Elektronen entspricht (Crittenden et al., 2012). Aliphatische Verbindungen (acyclische oder cyclische, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffe, ausgenommen aromatische Verbindungen (McNaught et al., 1997)) neigen nicht zur Absorption von UV-Strahlung, während aromatische Verbindungen mindestens ein Ringsystem besitzen, das in konjugierten Doppelbindungen (C=C oder C=O) eine bestimmte Anzahl an delokalisierten Elektronen enthält (Crittenden et al., 2012; McNaught et al., 1997; Sontheimer et al., 1988).

Der SAK stellt, gemessen bei einer Wellenlänge von 254 nm (SAK_{254nm}), ein auf die Schichtdicke normiertes Einheitsmaß für die Schwächung des Lichtes im ultravioletten Bereich dar (DIN, 2005) und dient als Surrogatparameter für den DOC (Frimmel et al., 2011; Sontheimer et al., 1985). Zur Kompensation von ungelösten Wasserinhaltsstoffen wird eine Trübungskorrektur der Wellenlänge 254 nm durch die Einbeziehung der Extinktion bei 550 nm vorgenommen. Dies ist vor allem bei kontinuierlich arbeitenden Prozessphotometern relevant (DIN, 2005). Im Abwasser sind eine Vielzahl von organischen Stoffen wie Huminstoffe, Lignin, Tannine oder anthropogene organische (Spuren)Stoffe enthalten, die durch UV-Strahlung angeregt werden. Enthält das Abwasser außer echt gelösten auch ungelöste Stoffe, so wird anstatt des SAK der spektrale Schwächungskoeffizient (SSK) bestimmt (DIN, 2005).

Im Bereich der Spurenstoffentfernung wird der SAK_{254nm} vermehrt neben dem DOC als Überwachungsparameter eingesetzt (Jekel, Altmann, et al., 2016). Grundsätzlich besteht ein spezifisches Verhältnis zwischen der Abnahme des SAK_{254nm} und der Entfernung von Spurenstoffen, das unter Berücksichtigung der Anlagentechnik ermittelt werden muss (Rößler et al., 2016). Bedingt durch die abwasserspezifische Korrelation der organischen Summenparameter lässt sich der Zusammenhang zur Spurenstoffentfernung ebenfalls mittels DOC und CSB herstellen. Das Verhältnis aus SAK_{254nm} und DOC wird als spezifischer

Absorptionskoeffizient (engl.: specific ultraviolet absorption coefficient, kurz: SUVA) bezeichnet. Der SUVA dient als Vergleichsparameter für verschiedene Abwässer (Crittenden et al., 2012; Sontheimer et al., 1985).

Neben der Erfassung des gelösten organischen Kohlenstoffs durch DOC oder CSB ist eine weitergehende Charakterisierung ohne Durchführung von Einzelstoffanalysen möglich. Durch die Flüssigkeitschromatographie-Kohlenstoffdetektion (engl.: Liquid Chromatographie – Organic Carbon Detektion, kurz.: LC-OCD) erfolgt die Fraktionierung des DOC (Huber, Balz, Abert, et al., 2011). Mittels Größenausschlusschromatographie (engl.: Size Exclusion Chromatography, kurz: SEC) erfolgt eine chromatographische Auftrennung des DOC vorwiegend nach Molekülgröße, vgl. Johannsen et al. (1993). Aufgrund von hydrophoben und elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Molekülen und dem Säulenmaterial kann es jedoch zu einer Retardation der Moleküle kommen (Frimmel et al., 2011; Huber, Balz, Abert, et al., 2011; Sharma et al., 2011). Ergänzend zur online-DOC-Bestimmung (Huber, Balz, Abert, et al., 2011) wird neben der gängigen UV-Detektion bei der Wellenlänge von 254 nm, auch je nach Gerätkonfiguration eine online-N-Detektion (engl.: Organic Nitrogen Detector, kurz: OND (Huber, Balz, & Abert, 2011)) und Fluoreszenzdetektion eingesetzt (Villacorte, 2016; Wagner et al., 2016).

Bei der Charakterisierung von Oberflächenwässern mittels der LC-OCD-Methode werden die erhaltenen Fraktionen mit zunehmender Retentionszeit oftmals unterschiedlichen Klassen zugeordnet: (1) Biopolymere, (2) Huminstoffe, (3) Building Blocks, (4) niedermolekulare Säuren, (5) niedermolekulare Neutralstoffe und (6) hydrophobe Fraktion (Haberkamp et al., 2007; Huber, Balz, Abert, et al., 2011; Sharma et al., 2011). Frimmel et al. (1999) zeigten, dass der DOC im Kläranlagenablauf nur < 20 % an Fulvin- und Huminsäuren enthält. Eine Übertragung der Benennung auf den Kläranlagenablauf ist daher nur bedingt möglich, sodass in dieser Arbeit die Fraktionen von I bis VI nummeriert werden und die Einteilung durch charakteristische Peaks in Abhängigkeit der Retentionszeit der Probe erfolgt, vgl. Allpike et al. (2005), Frimmel et al. (1999) und Fatoorehchi et al. (2018). Die Angabe der Ergebnisse erfolgt über die Darstellung des (DOC oder UV) Signals gegen die Retentionszeit (t_R).

Anhand der DOC-Fraktionen können folgende Rückschlüsse auf die untersuchte Probenmatrix im Kontext der weitergehenden (Ab)Wasseraufbereitung gezogen werden. Die Fraktion I enthält hochmolekulare hydrophile, hauptsächlich nicht-ionische Fraktionen, die keine UV-Absorption bei 254 nm zeigt und durch biologische Vorgänge in Biofilmen abgebaut (Zheng, 2010) oder im Zuge der sRP-Fällung entfernt werden kann (Zheng et al., 2012). Huminstoffähnliche mittelmolekulare Substanzen der Fraktion III, können im Vergleich zur Fraktion II nicht durch Flockungsprozesse reduziert werden (Allpike et al., 2005; Huber, Balz, Abert, et al., 2011; Velten et al., 2011). Während die Fraktion V hydrophile bis amphiphile niedermolekulare Substanzen enthält, die keine bis geringe UV-Absorption bei 254 nm aufzeigen. Zoschke et al. (2011) zeigten, dass die niedermolekulare Fraktion in direkter Konkurrenz mit der Spurenstoffentfernung steht. Nach Zietzschmann, Altmann, et al. (2014); Zietzschmann et al. (2016) und Zietzschmann, Worch, et al. (2014) stehen die Fraktion IV und V in direkter Konkurrenz mit organischen Spurenstoffen bei der Adsorption an Aktivkohle, wobei die hydrophobe Fraktion nicht berücksichtigt wurde. Die hydrophobe Fraktion (VI) umfasst den Anteil, der an der Chromatographiesäule adsorbiert und nur rechnerisch aus der DOC-Konzentration und dem Integral der Einzelfraktionen bestimmt werden kann.

2.1.3 Anthropogene organische Spurenstoffe

Der Begriff anthropogene organische Spurenstoffe umfasst synthetische organisch persistente Substanzen, die in (Ab)Wasser in geringen Konzentrationen von Milliardstel- (Nano) bis Millionstel- (Mikro) Gramm pro Liter detektiert werden können (Jekel et al., 2006; Ternes, 1998). Zu anthropogenen organischen Spurenstoffen zählen Ausgangssubstanzen, Metaboliten und Transformationsprodukte, die beispielsweise von Pharmazeutika, Körperpflegeprodukten, Desinfektionsmitteln, Industriechemikalien, Pestiziden oder Flammenschutzmitteln stammen (Kümmerer, 2004). Kommunale Kläranlagen stellen die Hauptemissionsquelle von Spurenstoffen in Oberflächengewässer dar (Ternes et al., 2001).

Das Verhältnis einzelner Spurenstoffe zum DOC liegt bei mehr als 1.000 und verdeutlicht, dass anthropogene organische Spurenstoffe einen geringfügigen Anteil an der Gesamtheit organischer Kohlenstoffverbindungen im Abwasser einnehmen. Aufgrund ihrer Eigenschaft unterteilen sich Spurenstoffe nach EU (2006b) in PBT- (persistente, bioakkumulierbare und toxische) oder vPvB-Stoffe (sehr persistente und sehr bioakkumulierbare), wonach sie als persistent, bioakkumulierbar und toxisch klassifiziert werden. Anthropogene organische Spurenstoffe und weitere Substanzen werden nach EU (2000) als prioritär gefährliche Stoffe definiert, deren Eintrag in aquatische Systeme durch die Entfernung zu minimieren ist. Die Konzentrationen für natürlich vorkommende Stoffe sind in die Nähe der Hintergrundwerte zu bringen (EU, 2000).

Anthropogene Spurenstoffe weisen problematische Stoffeigenschaften aufgrund ihrer Polarität, Sorptionsneigung sowie der biologischen und chemischen Persistenz auf, womit ein Nachweis bis ins Trinkwasser möglich ist (Frimmel et al., 2006; Jekel et al., 2006). Verteilungskoeffizienten dienen hierbei zur Beschreibung des Verhaltens von Spurenstoffen in der Umwelt und ermöglichen die Abschätzung über deren Transportverhalten, vgl. Rogers (1996) und Götz et al. (2011). Die Verflüchtigung ist für leichtflüchtige Spurenstoffe, wie organische Lösungsmittel, Phthalate, Moschusverbindungen und einige Alkylphenole, die einen Henry-Koeffizienten von $> 5 \cdot 10^{-4}$ aufweisen (Ternes, Janex-Habibi, et al., 2004), relevant. Pharmazeutika weisen in der Regel Henry-Koeffizienten $< 10^{-5}$ auf und sind somit für die Strippung nicht von Bedeutung (Ternes, Janex-Habibi, et al., 2004).

Die Spurenstoffentfernung in der konventionellen Abwasserbehandlung ist stoff- und prozessspezifisch. Der biologische Abbau und die Transformation reichen von keiner signifikanten (wie Carbamazepin) bis zu einer nahezu vollständigen (wie Paracetamol, Ibuprofen) Entfernung (Onesios et al., 2009), sofern die biologischen, chemischen und prozesstechnischen Einflussfaktoren (Diversität der Mikroorganismen in der Biomasse, Biomassekonzentration, Redox- und pH-Bedingungen, Temperatur und (Spuren)Stoffkonzentrationen) eingehalten werden (Clara et al., 2005; Joss et al., 2005; Joss et al., 2006). Tabelle 16 (im Anhang) enthält eine Einschätzung der Adsorbierbarkeit von ausgewählten Spurenstoffen an Aktivkohle, die für den weiteren Verlauf der Arbeit relevant sind.

Durch mikrobiologische Prozesse zum Abbau von organischem Kohlenstoff, vorwiegend in der biologischen Stufe der Abwasserbehandlungsanlage, werden Spurenstoffe metabolisiert. Der Abbau respektive die Transformation von Spurenstoffen verläuft nicht in der gleichen Größenordnung wie der Abbau von organischen Summenparametern. Die maßgeblichen Abbauprozesse für Spurenstoffe lassen sich wie folgt gliedern (Bitton, 2005):

- co-metabolischer Abbau: Organische (Spuren)Stoffe werden durch unspezifische Enzyme als Nebenreaktion des eigentlichen Substrats in Anwesenheit anderer Energiequellen für die stoffliche Verwertung umgesetzt. Nach Ternes et al. (2006) ist davon auszugehen, dass Spurenstoffe aufgrund ihrer niedrigen Konzentrationen von Mikroorganismen als Sekundärsubstrat durch unspezifische Enzyme umgesetzt werden. Der co-metabolische Abbau wird durch leicht verfügbares Substrat begünstigt (Namkung et al., 1987).
- metabolischer Abbau: Organische (Spuren)Stoffe werden durch spezifische Enzyme für den Stoffwechsel der Mikroorganismen als Substrat für Kohlenstoff- und Energiequelle verwendet, vgl. Wick et al. (2009), Prasse et al. (2011).

Der Abbau von Spurenstoffen lässt sich mit der Kinetik pseudo-erster Ordnung gemäß Schwarzenbach et al. (2003) beschreiben, womit die Reaktionsrate zu der Stoffkonzentration proportional ist. Durch den Zusatz „pseudo“, wird die Abhängigkeit der Reaktionskonstante von der Biomassekonzentration verdeutlicht (Joss et al., 2006). In konventionellen biologischen Prozessen variieren die Abbaugeschwindigkeitskonstanten (k_{Bio}) pseudo-erster Ordnung (Clara et al., 2004; Ternes, Janex-Habibi, et al., 2004) zwischen $k_{\text{Bio}} < 0,1 \text{ m}^3/(\text{kg TS} \cdot \text{d})$ ($< 10 \%$, schwer biologisch abbaubar), $0,1 < k_{\text{Bio}} < 10 \text{ m}^3/(\text{kg TS} \cdot \text{d})$ ($10 - 90 \%$, partiell biologisch abbaubar) und $k_{\text{Bio}} > 10 \text{ m}^3/(\text{kg TS} \cdot \text{d})$ ($> 95 \%$, leicht biologisch abbaubar) (Ternes, Janex-Habibi, et al., 2004). Carbamazepin ($< 0,1 \text{ m}^3/(\text{kg TS} \cdot \text{d})$), Diclofenac ($0,25 \pm 0,2 \text{ m}^3/(\text{kg TS} \cdot \text{d})$) und Sulfamethoxazol ($0,1 - 10 \text{ m}^3/(\text{kg TS} \cdot \text{d})$) weisen eine schwere biologische Abbaubarkeit im Vergleich zu Ibuprofen ($23 \pm 10 \text{ m}^3/(\text{kg TS} \cdot \text{d})$) auf (Çeçen et al., 2011; Ternes, Janex-Habibi, et al., 2004). Die Entfernung von schwerabbaubaren Substanzen wird durch ein höheres Schlammalter, verschiedene Redoxbedingungen und damit verbundene Biodiversität von Mikroorganismen begünstigt (Joss et al., 2004). Clara et al. (2005) konnten für eine Vielzahl von Spurenstoffen ein kritisches Schlammalter von 5 – 10 d definieren, bei dem ein Abbau minimiert wird. Anlagen mit einer Stickstoffelimination und dem daraus resultierenden Schlammalter im Bereich von $> 10 - 15 \text{ d}$ überschreiten demnach den kritischen Bereich (Ternes, Janex-Habibi, et al., 2004). Durch die erhöhte Verweilzeit des Schlammes im System kommt es zur Ansiedlung von langsam wachsenden spezialisierten Mikroorganismen, die teilweise refraktäre Verbindungen abbauen (Göbel et al., 2007; Kreuzinger et al., 2004). Die biologische Abbaubarkeit ist demnach keine absolute Stoffeigenschaft, sondern gekoppelt an prozessspezifische Randbedingungen.

Eine gezielte weitergehende Spurenstoffentfernung ist nur durch eine Kopplung bestehender Verfahrenskomponenten mit integrierten oder nachgeschalteten Prozessen möglich. Im Bereich der kommunalen Abwasserbehandlung hat sich der Einsatz von Ozon und/ oder Aktivkohle als eine wirtschaftliche Variante etabliert (DWA, 2017, 2019b). Weiterhin stehen Advanced Oxidation Processes (AOP) oder dichte Membranen (Nanofiltration und Umkehrosmose) zur Verfügung (Fatta-Kassinos et al., 2016), die sich aufgrund des hohen Energiebedarfs, des Reststoffanfalls oder der zusätzlichen Vorbehandlungsstufe (bisher) nicht durchsetzen konnten.

Der Verbleib von Spurenstoffen im Kläranlagenablauf führt, durch die niedrigen Wirkschwellen, zu ökotoxikologischen Effekten in Fisch- und Schalentierpopulationen von abwassergeprägten Oberflächengewässern (Giebner et al., 2018; Oehlmann et al., 2014; Purdom et al., 1994). In Bezug auf potentiell gewässerrelevante Substanzen stehen polare Spurenstoffe mit einer entsprechenden Affinität zur flüssigen Phase im Vordergrund. Schlecht abbaubare polare Spurenstoffe werden als persistent, mobil, ubiquitär und potentiell trinkwasserrelevant

angesehen (DWA, 2008, 2017). Eine Bewertung der Relevanz von einzelnen Spurenstoffen erfolgt basierend auf der Predicted No Effect Concentration (PNEC), die die maximale Konzentration angibt, bei der negative Effekte auf die aquatische Umwelt zu erwarten sind. Für die Einordnung eines potentiellen Risikos kann die gemessene (engl.: Measure Effect Concentration, kurz: MEC) oder prognostizierte Umweltkonzentration (engl.: Predicted Effect Concentration, kurz: PEC) ins Verhältnis zur PNEC gesetzt werden. Hieraus ergibt sich der Risikoquotient (RQ), der sich nach Hillenbrand et al. (2014) in vier Stufen einordnen lässt: Vernachlässigbar ($PEC/PNEC \leq 0,1$), niedrig ($PEC/PNEC > 0,1 \leq 1$), gemäßigt ($PEC/PNEC > 1 \leq 10$) und hoch ($PEC/PNEC > 10$).

Eine legislative Reglementierung von anthropogenen Spurenstoffen für den Bereich der Siedlungswasserwirtschaft in Deutschland respektive der Europäischen Union ist derzeit nicht vorhanden. Mit dem Inkrafttreten der Verordnung des Eidgenössischen Departements für Umwelt, Verkehr, Energie und Kommunikation (UVEK) zur Überprüfung des Reinigungseffektes von Maßnahmen zur Spurenstoffentfernung auf Kläranlagen können in der Schweiz Maßnahmen basierend auf einer gesetzlichen Grundlage getroffen werden (UVEK, 2016). Die Verordnung sieht einen Reinigungseffekt von 80 % (bezogen auf den Zulauf der Kläranlage) vor, der für mindestens sechs Stoffe von insgesamt zwölf ausgewählten Spurenstoffen eingehalten werden muss. Mit dem Arbeitspapier „Spurenstoffelimination auf kommunalen Kläranlagen in Baden-Württemberg“ (KOMS-BW, 2018; MUKE-BW, 2018) oder den Handlungsempfehlungen aus Nordrhein-Westfalen (KOMS-NRW, 2016) wurden regional erste Grundlagen in Deutschland für die Anforderungen an die Kläranlagen zur Spurenstoffentfernung und die Bemessungswasserzuflüsse gelegt.

Der Nachweis von Spurenstoffen erfolgt mit Separationsverfahren (wie Flüssigkeitschromatographie) und einer gekoppelten spezifischen Detektion (wie Tandem-Massenspektroskopie) im Labor (Kümmerer, 2004). Durch die zeitaufwendige Probenahme und Analyse von Spurenstoffen werden vermehrt Surrogatparameter für die Prozesssteuerung und -überwachung eingesetzt. Hierfür haben sich die organischen Summenparameter, vorwiegend SAK_{254nm} und DOC, durchgesetzt, vgl. Bahr et al. (2007) und Zietzschmann, Altmann, et al. (2014).

2.2 Chemische Phosphorentfernung

Die Zugabe von Aufbereitungsstoffen überführt Partikel, Kolloide und teilweise auch molekular gelöste Stoffe wie sRP durch Entstabilisierung, Fällung oder Mitfällung in einen abtrennbaren Zustand (Jekel et al., 2017). Der Prozess der chemischen Phosphorentfernung lässt sich in Dosierung und Einmischung des Fällmittels, Flockenbildung sowie deren Abscheidung gliedern. Die chemische Fällung umfasst den Phasenübergang von gelöst, kolloidal zu partikulär, der durch Fällmittel hervorgerufen wird. Die Zugabe von Fällmitteln führt zu einer Verschiebung des Löslichkeitsgleichgewichts und somit zum Ausfällen und Koagulieren gelöster Stoffe. Für die Phosphorentfernung werden zweiwertige (Fe^{2+}) oder vorwiegend dreiwertige anorganische Metallionen (Al^{3+} und Fe^{3+}) verwendet (Bratby, 2016). Nach Tchobanoglous et al. (2014) kann die Phosphorentfernung mittels Metallionen in Adsorptionskoagulation (Bildung von wasserhaltigen Metalloxiden, die als Substrat für die Phosphoradsorption dienen), Einschlussflockung (Einlagerung von Phosphor in wasserhaltige Oxidstruktur) und Phosphorfällung (Bildung von Metallphosphat) unterteilt werden. Bei der Einschlussflockung werden neben Phosphor weitere gelöste sowie ungelöste Stoffe entfernt (Bratby, 2016). Die kationischen Chemikalien führen zu einer schwerlöslichen Komplexierung des sRP zu Metallphosphat, wobei unerwünschte Metallhydroxide zu einem überstöchiometrischen Fällmittelbedarf führen. Die Abschätzung der Dosiermengen erfolgt daher in der Regel in Laborversuchen. Hierzu werden sogenannte Jar-Tests, d.h. Rührversuche (mit Bechergläsern) bei gleichen Versuchsbedingungen (DVGW, 1998) und verschiedenen Dosiermengen angewendet.

Metallhydroxid-Komplexe sind stark adsorptiv für negativ geladene (partikulär/ kolloidale) Inhaltsstoffe, sodass eine Entfernung erfolgt (Hahn, 1982). Die Löslichkeit der gebildeten Metallphosphate ist pH-Wert abhängig und weist für FePO_4 bei einem pH-Wert von 5 – 5,5 respektive für AlPO_4 im Bereich von 6 – 7 ein Minimum auf (Stumm et al., 1996). Maßgebliche Einflussfaktoren für die Phosphorentfernung stellen pH-Wert, Säurekapazität, Fällmittelmenge, Anfangs- und Endkonzentration, Reaktionszeit sowie die Konzentrationen an organischen Inhaltsstoffen im Abwasser dar (Szabó et al., 2008). Entscheidend für die Effizienz der Fällung ist der Eintrag des Fällmittels (beispielsweise durch Inlinemischer, vor Pumpen oder hydraulischen Sprüngen), das nach Zugabe etwa $< 1 - 30$ s bei einer Leistungsdichte von $100 - 150 \text{ W/m}^3$ (DWA, 2011) respektive einem Geschwindigkeitsgradienten (G) von $500 - 7.500 \text{ 1/s}$ eingemischt werden sollte (Tchobanoglous et al., 2014). Szabó et al. (2008) zeigen, dass die Einmischung maßgeblich für die Menge an Fällmittel ist.

Unter optimalen Bedingungen können sRP-Restkonzentrationen von $0,01 - 0,05 \text{ mg/l}$ im pH-Wert-Bereich von 5 – 7 erzielt werden (Neethling et al., 2007; Szabó et al., 2008). Bis zu einer Konzentration von $0,5 \text{ mg/l}$ besteht ein linearer Zusammenhang zwischen dem entfernten sRP und der Zugabe von Fällmittel. Aufgrund der parallel ablaufenden Metallhydroxid-Bildung ist die Linearität von Fällmittelzugabe und sRP-Entfernung ab $0,5 \text{ mg/l}$ nicht mehr gegeben (Bratby, 2016). Die Dosiermengen für Aluminium- und Eisensalze liegen im Bereich von $1 - 3 \text{ mol Me}^{3+}/\text{mol P}$ sofern die Phosphor-Restkonzentration in der Größenordnung von $0,5 \text{ mg/l}$ liegt. Die Angabe der Dosiermenge bezogen auf die Menge an entferntem Phosphor erfolgt im deutschsprachigen Raum durch den β -Wert. Der β -Wert ist definiert als Verhältnis der zugegebenen molaren Metallionenkonzentration bezogen auf die entfernte molare Phosphorkonzentration (DWA, 2011), womit bei $\beta > 1$ eine überstöchiometrische Zugabe

bezogen auf die theoretisch notwendige Menge an Metallionen erfolgt (Tchobanoglous et al., 2014).

Neben der Entfernung von sRP ist nach Scherrenberg et al. (2008) und Bratby (2016) eine Entfernung von sNRP durch Fällungs- und/ oder Adsorptionsprozesse bei einer höheren Fällmittelzugabe möglich. Die Mechanismen für die Entfernung sind Komplexbildungsreaktionen sowie Adsorption an Methallhydroxide (Bratby, 2016; Hahn, 1982). Der Einsatzort des Fällmittels definiert das Verfahren zur Phosphorentfernung, wobei nach Vorfällung, Simultanfällung, Nachfällung und Flockungsfiltration unterschieden wird (DWA, 2011). Im Kontext der weitergehenden Phosphorentfernung in Konzentrationsbereichen $< 0,5 \text{ mg/l}$ ist eine Kombination der Verfahren notwendig, beispielsweise durch die Zugabe des Fällmittels an zwei oder drei Punkten (Zwei-Punkt- respektive Drei-Punkt-Fällung) im Prozess. Tabelle 1 fasst eine Auswahl verschiedener sRP-Zulauf- und -Ablaufkonzentrationen, inklusive des β -Wertes sowie des eingesetzten Fällmittels zusammen. Die Auswahl zeigt, dass durch den überstöchiometrischen Einsatz ($\beta \gg 5 \text{ mol/mol}$) von Fällmittel sRP-Konzentrationen $< 100 \mu\text{g/l}$ erzielt werden können.

Tabelle 1: Zusammenstellung gelöster reaktiver Phosphorkonzentrationen (sRP) im Zu- und Ablauf einer nachgeschalteten Fällungsstufe unter Angabe des Fällmittels sowie des β -Wertes

sRP ₀ [$\mu\text{g/l}$]	sRP [$\mu\text{g/l}$]	Fällmittel	β -Wert [mol Me^{3+} /mol P]	Referenz
590 – 740	10 – 48	FeCl_3	23 – 44	Benisch et al. (2011) ⁽²⁾
590 – 740	10 – 48	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	82 – 100	
220	8	AlCl_3	48	deBarbadillo et al. (2010) ⁽²⁾
220	8	FeCl_3	89	
33	7 – 11,1	FeClSO_4	17 – 20	Dittrich et al. (1996) ⁽²⁾
18	2 – 3	FeClSO_4	6,2	Gnirss et al. (2000) ⁽²⁾
32	8 – 11		5,2	
135	7,4 – 8,8	FeCl_3	31 – 33	Hook et al. (2001) ⁽²⁾
35 – 800 ⁽³⁾	$< < 50$	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	5 – 10	Johnson et al. (2005) ⁽²⁾
815 – 1.630	24 – 63	AlCl_3	6,8 – 17	Maher et al. (2015) ⁽¹⁾
310	10 – 100	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	n. a.	Neethling et al. (2007) ⁽¹⁾
270	20	PACl	3 – 5	Scherrenberg, Postma, et al. (2011) ⁽²⁾
170	9,3 – 110,5	AlCl_3	4,4 – 39	Zheng et al. (2012) ⁽²⁾
170	9,3 – 27	FeCl_3	4,1 – 41	
(1)	JAR-Test			
(2)	halb- oder großtechnische Untersuchungen			
(3)	10-Perzentil bis 90-Perzentil; Median: $170 \mu\text{g/l}$			
AlCl_3	Aluminium(III)-chlorid			
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	Aluminiumsulfat			
FeCl_3	Eisen(III)-chlorid			
PACl	Polyaluminiumchlorid			
n. a.	nicht angegeben			

Die Zugabe von mehrwertigen Metallsalzen führt zur Minderung der Säurekapazität, womit infolge des Einsatzes von Eisen(III)-chlorid (FeCl_3) oder Eisen(III)-sulfat ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) eine Minderung von 2 mol HCO_3^- /mol Fe^{3+} (Koppe et al., 1999) resultiert. Bei der Unterschreitung einer Säurekapazität im Ablauf von $1,5 \text{ mmol/l}$ sind Maßnahmen zur Stabilisierung des pH-Werts zu ergreifen (DWA, 2016). Der Einsatz von eisen- und aluminiumhaltigen Fällmitteln

bedingt zudem den Eintrag von Schwermetallen, wie Chrom und Quecksilber, wobei der Einfluss durch die vorliegenden pH-Werte zwischen 6,5 – 9 (AbwV, 2016) als minimal einzuordnen ist (Tchobanoglous et al., 2014). Weiterhin führt die Zugabe von Fällmitteln zur Erhöhung der Chlorid- und/ oder Sulfat-Konzentration, die in kommunalgeprägten Abwässern zu keiner Überschreitung der Anforderungen an einen guten ökologischen Zustand gemäß OGewV (2016) führen sollten.

Parallel zur Fällung findet die Flockung statt, die zur Agglomeration phosphorhaltiger Kolloide führt. Der Prozess lässt sich in die Mechanismen Koagulation und Flokkulation einteilen. Die Koagulation ist die Entstabilisierung von Kolloiden, die durch Kollision infolge der Brownschen Molekularbewegung in Mikrofloccen überführt werden. In der Flokkulation kommt es durch die Vernetzung von Mikrofloccen zur Bildung von Makrofloccen infolge verschiedener Geschwindigkeitsgradienten (Bratby, 2016; Tchobanoglous et al., 2014), die das Floccenwachstum bestimmen und begrenzen (Boller et al., 1998; Yuxselen et al., 2004). Die Ausbildung der Makrofloccen sollte bei geringer Leistungsdichte von etwa 5 W/m³ (DWA, 2011) respektive bei G-Werten zwischen 25 – 200 1/s und einer Verweilzeit von 2 – 10 min (Floccen- und Floccungsfiltration) oder 10 – 30 min (konventionelle Sedimentation) erfolgen (Grohmann, 1982; Jekel & Gimbel, 2016; Tchobanoglous et al., 2014). Die Zugabe von Floccungs- und Floccungshilfsmitteln bewirkt einen unterstützenden Effekt der Floccung. Als Floccungsmittel können vorpolymerisierte (teilneutralisierte) Aluminiumprodukte eingesetzt werden, die den pH-Wert weniger stark beeinflussen (Jekel et al., 2017). Der Einsatz von Floccungshilfsmitteln beispielsweise in Form von wasserlöslichen Polymeren begünstigt den Floccungsprozess, führt jedoch nicht zur Floccenbildung. Durch die chemische Phosphorentfernung ist mit 2,8 g AFS (bei Fe³⁺) bis 4 g AFS (bei Al³⁺) pro Gramm zugegebenes Fällmittel zu rechnen (DIN-EN, 2003). Eine Phosphorentfernung erfolgt nur, wenn die gebildeten Fällprodukte durch Sedimentation oder Filtration entfernt werden.

2.3 Abwasserfiltration zur Phosphor- und Feststoffentfernung

Die Abwasserfiltration umfasst Festbettfilter, Mikrosiebe sowie Trommelfilter und wird zur Entfernung von fein suspendierten Feststoffen oder Phosphor aus Abwasser (DIN-EN, 2005a) eingesetzt. Sie beruht auf einer reinen Filterwirkung oder ist kombiniert mit chemischen und biologischen Prozessen (Tchobanoglous et al., 2014). Der Kläranlagenablauf enthält neben partikulären auch gelöste Bestandteile, die mittels Filtrationsverfahren entfernt werden können. Die weitestgehende Phosphorentfernung sowie nachgeschaltete adsorptive oder oxidative Verfahren zur Spurenstoffentfernung bedingen einen nahezu feststofffreien Ablauf $< 2 \text{ mg/l}$. Das Anwendungsgebiet der Abwasserfiltration im Kontext der weitergehenden Abwasserbehandlung ist vielseitig:

- Entfernung der suspendierten Stoffe $\leq 1 \mu\text{m}$ aus dem Ablauf der Sedimentationsstufe $< 2 \text{ mg/l}$ und somit die Minderung der feststoffgebundenen Stoffe vor allem CSB ($0,7 - 1,6 \text{ g/g TS}$), BSB₅ ($0,3 - 1 \text{ g/g TS}$) und Phosphor ($0,015 - 0,5 \text{ g/g TS}$) (Barjenbruch, 1997; Tiehm et al., 1999)
- Vorbehandlungsstufe für Aktivkohlefilter, UV-Desinfektion oder Membranverfahren
- Rückhalt von Pulveraktivkohle zur Adsorption von refraktären Kohlenstoffverbindungen und Spurenstoffen
- Abscheidung von Flocken aus der Fällung von sRP im Zulauf zur Filtrationsstufe (Flockungsfiltration) oder aus einem vorgelagerten Reaktionsbecken (Flockenfiltration)
- Träger für Biofilme zur biologisch oxidativen Entfernung von schwer abbaubaren Kohlenstoffverbindungen mit/ ohne oxidativer Vorbehandlung oder für die weitergehende Stickstoffentfernung
- Abwasserdesinfektion durch die Entfernung von Bakterien und Resistenzgenen (mit membranbasierten Filtrationsverfahren)

Im Vergleich zu Sedimentationsverfahren ist kein Dichteunterschied zwischen Partikeln und flüssiger Phase, sondern ein Druckunterschied zwischen Filterzulauf und -ablauf notwendig. Die flüssige Phase überträgt die Kraft und unterliegt der Fluidodynamik (Kontinuität, viskoser Widerstand, Konvektion und Druckübertragung). Für die Mehrheit der Filtrationsverfahren im Bereich der Abwasserbehandlung ist die Strömung in der flüssigen Phase im Bereich des Filtermediums laminar, somit folgen die Partikel glatten Strömungslinien (Cheremisinoff, 2001; Sutherland et al., 2011). Der Filtrationseffekt beruht auf den allgemeinen Vorgängen des hydraulisch und physikalisch bedingten Transportes sowie der durch chemisch-physikalische und biologische Prozesse hervorgerufenen Anlagerung (Tchobanoglous et al., 2014). Die durch Scherkräfte induzierte Ablösung wirkt dem Prozess der Anlagerung entgegen. Die Entfernung von Partikeln aus der flüssigen Phase durch ein Filtermedium wird anhand von grundlegenden Mechanismen beschrieben (Purchas et al., 2002; Sutherland et al., 2011):

- (1) **Sedimentation:** Obwohl die Sedimentation kein Filtrationsmechanismus ist, findet diese durch das Absetzen der größeren, kompakten Partikel in einem Filtersystem eine Berücksichtigung. Eine Vielzahl von Filtrationsprozessen erfolgt nachgeschaltet an Sedimentationsverfahren.
- (2) **Siebung** oder Abscheidung durch Größenausschluss: Partikel, die größer als die Poren des Filtermaterials sind, werden an der Filteroberfläche zurückgehalten. Der Effekt ist maßgebend für Filtrationsverfahren mit Gewebe, Polstoff oder bei Membranverfahren. Für die Raumfiltration spielt die Siebung eine untergeordnete Rolle.

- (3) **Massenträgheit:** Partikel, die nicht einer Stromlinie in der flüssigen Phase folgen, sondern entgegen der Stromlinie mit der Filteroberfläche interagieren. Die Massenträgheit hängt maßgeblich von der Filtergeschwindigkeit und somit von der Durchflussmenge ab.
- (4) **Abfangen:** Partikel, die einer Stromlinie in der flüssigen Phase folgen, kommen in Kontakt mit der Filteroberfläche und werden zurückgehalten. Unter der Annahme einer laminaren Strömung ist das Abfangen von dem Verhältnis der Partikel zur Porengröße sowie der Bindung des Partikels mit der Filteroberfläche abhängig.
- (5) **Diffusion:** Ab einer bestimmten Partikelgröße, abhängig von der Partikeldichte sowie der Dichte der flüssigen Phase, wird die Bewegung eines Partikels von der allgemeinen Stromlinie sowie von der Brownschen Molekularbewegung – im Allgemeinen als Diffusion bezeichnet – beeinflusst und diese führt zur Interaktion mit der Filteroberfläche.
- (6) **Elektrostatische Abscheidung:** Die Oberfläche des Partikels ist entgegengesetzt zur Ladung der Filteroberfläche, sodass eine Abscheidung entgegen der Bewegung der Stromlinie erfolgt. Bei der elektrostatischen Abscheidung handelt es sich um eine Kombination aus Transport und Anlagerung.

Die Mechanismen zeigen, dass die Porengröße des Filtermaterials nicht zwingend die Partikelgröße bestimmt, die zu einer Abscheidung führt. Bedingt durch den Transport von Partikeln an die Filteroberfläche sind Van-der-Waals Kräfte, elektrokinetische Kräfte, chemische und biologische Prozesse für die Anlagerung verantwortlich. Abbildung 2 stellt die Filtrationsmechanismen schematisch dar.

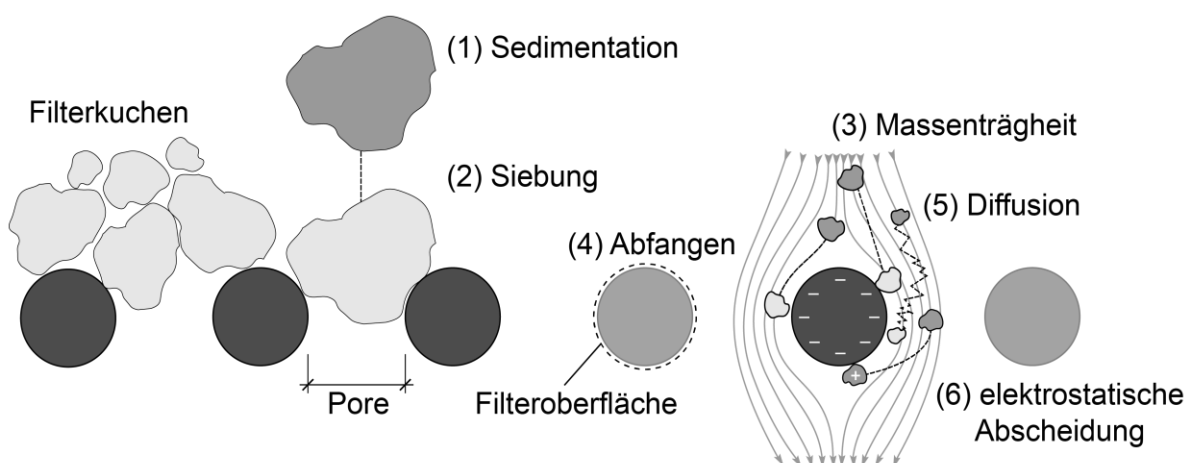


Abbildung 2: Filtrationsmechanismen nach Sutherland et al. (2011)

Die Wechselwirkung zwischen Partikel und flüssiger Phase unterscheidet sich je nach Partikelgröße, -form, -verteilung und -ladung. Je kleiner Partikel sind, desto mehr Einfluss nimmt die Oberflächenladung im Vergleich zur Massenträgheit. Durch vorgeschaltete Fällungs- und Flockungsprozesse findet eine Beeinflussung der Oberflächenladung von Partikeln statt (Bratby, 2016). Nach Sutherland et al. (2011) ist eine Einteilung der Verfahren in Oberflächen-, Kuchen- und Tiefenfiltration möglich, wobei die Mechanismen Siebung und Tiefenabscheidung in Abwässern mit geringer Partikelkonzentration dominieren. Bei der Kuchenfiltration lagern sich Partikel auf der Filteroberfläche ab, infolgedessen sich ein Filterkuchen ausbildet und selbst als Filtermedium agiert. Der Effekt tritt auf, wenn ein Partikel sich über einer Filterpore anlagert und den Transportweg für weitere Partikel verschließt. Die

Entfernung von Partikeln durch Oberflächenabscheidung findet bei der Ausbildung einer Partikelschicht kombiniert mit der Kuchenfiltration statt, sodass Partikel zurückgehalten werden können, die kleiner als die Poren des Filtermaterials sind. (Sutherland et al., 2011)

Mikro- und Ultrafiltration gehören ebenfalls zur Oberflächenfiltration, und werden aufgrund ihrer Porengröße und des Filtermaterials separat in der Kategorie Membranfiltration angeordnet, vgl. Tchobanoglous et al. (2014). Die Oberflächenfiltration ist gekennzeichnet durch die Entfernung von Partikeln mittels des Mechanismus der Siebung. Der Rückhalt von Partikeln führt vermehrt zu einem Strömungswiderstand, der durch einen Strom der flüssigen Phase entgegengesetzt zur Filtrationsrichtung (Rückspülung) gemindert werden kann. Ist eine Minderung des Strömungswiderstandes nicht durch eine Rückspülung möglich, so bedarf es des Einsatzes von Reinigungskemikalien oder des Austausches des Filtermaterials (Tchobanoglous et al., 2014).

Bei der Tiefenfiltration findet die Abscheidung von Partikeln nach dem Transport in das Filtermaterial statt. Partikel, die kleiner als die äußere Porenstruktur sind, werden bis zu einer Porenverengung oder bedingt durch die Massenträgheit, das Abfangen oder die Diffusion an die Partikeloberfläche transportiert und anschließend fixiert. Die Tiefenfiltration ist für Ein- und Mehrschichtfilter sowie Fuzzy-Filter maßgebend. Das Filtermaterial und die biologischen Prozesse beeinflussen die Anlagerung von partikulären sowie gelösten Inhaltsstoffen.

Zunehmend stellt die Oberflächenfiltration eine Alternative zur Tiefenfiltration oder Option zur Vorbehandlung von Membranverfahren und UV-Desinfektion dar (Tchobanoglous et al., 2014). Die Verfahren der Oberflächenfiltration sind gekennzeichnet durch den geringen Flächenbedarf (im Vergleich zur Tiefenfiltration), die geringe Spülwassermenge sowie den geringen Wartungsaufwand (Barjenbruch, 1997). Der Fokus der Arbeit liegt auf der Tuchfiltration sowie Mikro- und Ultrafiltration, auf die nachfolgend eingegangen wird.

2.3.1 Tuchfiltration

Die Tuchfiltration (TF) gehört zu den Verfahren der Oberflächenfiltration, wobei neben der reinen Siebung der Effekt der Kuchenfiltration zum weitestgehenden Rückhalt von suspendierten Partikeln führt. Der Unterschied zur Mikrosiebung wird durch das eingesetzte Filtermedium definiert. In der Vergangenheit wurden Nadelfilzgewebe (Grabbe, 1998; Loy, 1993; Nyhuis, 1990) – Wirrfaservlies bestehend aus einer Vielzahl kleiner Fasern – verwendet, die sukzessive durch synthetische Polstoffgewebe ersetzt wurden (Grabbe et al., 2002). Polstofftücher besitzen einen mehrschichtigen Aufbau aus einem Stützgewebe, mit relativ großer Maschenweite und einer darüberliegenden filteraktiven Schicht, bestehend aus mehrfach übereinanderliegenden Filamenten (Endlofasern). Während des Filtrvorgangs werden Florfäden (hochstehende Fäden) respektive Polfasern durch die Flüssigkeit zum Stützgewebe umgelegt, sodass es zur Ausbildung verwinkelter und mehrfach gekrümmter Durchflusskanäle kommt. Eine definierte Porengröße für Polstoffgewebe existiert nicht (Lin et al., 2008; Tooker et al., 2007). Die Länge, Dichte und Steifigkeit der Florfäden definiert die Leistungsfähigkeit des Polstofftuchs (Grabbe, 1998; Reid et al., 2014). Im Vergleich zu Mikrosieben besitzt die TF keinen eindimensionalen Aufbau, wodurch die Anordnung des Verfahrens zwischen Oberflächen- und Tiefenfiltration erfolgt (Grabbe, 1998; Nyhuis, 1990). Die räumliche Ausdehnung der Filtertücher bietet einen Vorteil im Hinblick auf den geringen Verformungswiderstand der suspendierten Flocken (Nyhuis, 1990). Das eingesetzte

Filtermedium wirkt sich direkt auf die Ablaufqualität aus und ermöglicht die Vergleichbarkeit der Leistungsfähigkeit bei gleichen Filtermedien, vgl. Tabelle 2.

Tabelle 2: Übersicht der verwendeten Filtermedien im Bereich der Tuchfiltration in Kombination mit Filtergeschwindigkeit (v_F), Rückspülwassermenge (Q_{RS}) sowie der Zu- und Ablaufkonzentration der abfiltrierbaren Stoffe (AFS) und Gesamt-Phosphor (TP)

Medium	v_F [m/h]	AFS ₀ [mg/l]	AFS [mg/l]	TP ₀ [mg/l]	TP [mg/l]	Q_{RS} [%]	Referenz
Nadelfilz (3,8 mm) ⁽²⁾	7 – 15	4 – 30	< 1,5	n. a.	n. a.	2 – 10	Bourgeois et al. (2003)
Nadelfilz (2,55 mm) ⁽²⁾	7,5	9,8	6	0,93	0,80	26	Loy (1993)
Nadelfilz	5 – 10	18	4	0,6 (0,24) ⁽¹⁾	0,18 (0,07) ⁽¹⁾	4 – 12	Nyhuis (1990) ⁽⁵⁾
Nadelfilz (NF102)	5	23,7	4,1	0,73 (0,17) ⁽¹⁾	0,26	3,3 1,1 – 11,3 ⁽⁸⁾	Grabbe (1998)
	13	18,3	6,4	0,57 (0,16) ⁽¹⁾	0,31	3,3 1,1 – 11,3 ⁽⁸⁾	
Polstoff (PA-13)	5	8,6	3,4	0,27 (0,09) ⁽¹⁾	0,14	0,3 0,3 – 0,4 ⁽⁸⁾	
	13	10,2	3,6	0,33 (0,10) ⁽¹⁾	0,17	0,3 0,1 – 0,6 ⁽⁸⁾	
Polstoff (PES-15)	5	9,9	2,3	0,38 (0,06) ⁽¹⁾	0,12	1,5 1,2 – 2,0 ⁽⁸⁾	
	13	13,8	3,7	0,46 (0,08) ⁽¹⁾	0,17	1,7 0,7 – 3,3 ⁽⁸⁾	
Polstoff (PA-13) ⁽⁶⁾	3,5 – 6,6	3,89	1,04	0,19 (0,07) ⁽¹⁾	0,11 (0,08) ⁽¹⁾	1	Reid et al. (2014)
Polstoff (PE-15) ^(3,7)	4,4 – 16	3,89	0,66	0,19 (0,07) ⁽¹⁾	0,08 (0,06) ⁽¹⁾	1,3	
Polstoff (PA-13)	n. a.	n. a.	< 0,8 ⁽⁴⁾	n. a.	n. a.	n. a.	Tooker et al. (2007)
Polstoff (PA-13)	3,75	4,4	3,4	0,12 (n. a.) ⁽¹⁾	0,09 (0,04) ⁽¹⁾	n. a.	Terence et al. (2012) ⁽⁵⁾
⁽¹⁾ sRP ⁽²⁾ Schichtdicke ⁽³⁾ 0,1 tex pro Filament (100 mg Material pro km Filament) ⁽⁴⁾ 1,5 μ m Membranfilter ⁽⁵⁾ inklusive Phosphorfällung ⁽⁶⁾ nach Grabbe (1998) entspricht die Bezeichnung Standard-fine dem Polstoff PA-13 ⁽⁷⁾ nach Grabbe (1998) entspricht die Bezeichnung Ultra-fine dem Polstoff PE-15 ⁽⁸⁾ NF102: 55 - 320 g/(m ² ·h) bei v_F = 5 m/h sowie 134 - 945 g/(m ² ·h) bei v_F = 13 m/h PA-13: 37 - 54 g/(m ² ·h) bei v_F = 5 m/h sowie 75 - 234 g/(m ² ·h) bei v_F = 13 m/h PE-15: 34 - 75 g/(m ² ·h) bei v_F = 5 m/h sowie 86 - 231 g/(m ² ·h) bei v_F = 13 m/h n. a. nicht angegeben							

TF können als Trommel- oder Scheibenfilter ausgeführt werden, wobei aufgrund des geringen hydraulischen Widerstands (< 50 cm) ein Beschickungspumpwerk nicht erforderlich ist (Grabbe, 1998). Der Grundflächenbedarf liegt in Abhängigkeit der Filterfläche bei Trommelfiltern zwischen (0,4) 0,7 – 1,4 m²Grundfläche/m²Filterfläche und bei Scheibenfiltern zwischen 0,3 – 0,5 m²Grundfläche/m²Filterfläche (Barjenbruch, 1997; Grabbe, 1998). In beiden Varianten durchfließt das Abwasser die mit Polstoff bespannte Trommel/Scheibe von außen nach innen, wobei das behandelte Abwasser über eine Hohlwelle abgeführt wird. Der Polstoff befindet sich während der Fitrations unterhalb der Wasseroberfläche, womit eine maximale Filteroberfläche gewährleistet wird. Findet eine Überschreitung der maximalen

Spiegeldifferenz respektive des Filterwiderstands statt, rotiert die Trommel/ Scheibe. Abbildung 3 stellt schematisch den Verlauf der Filtration bis zur Rückspülung dar.

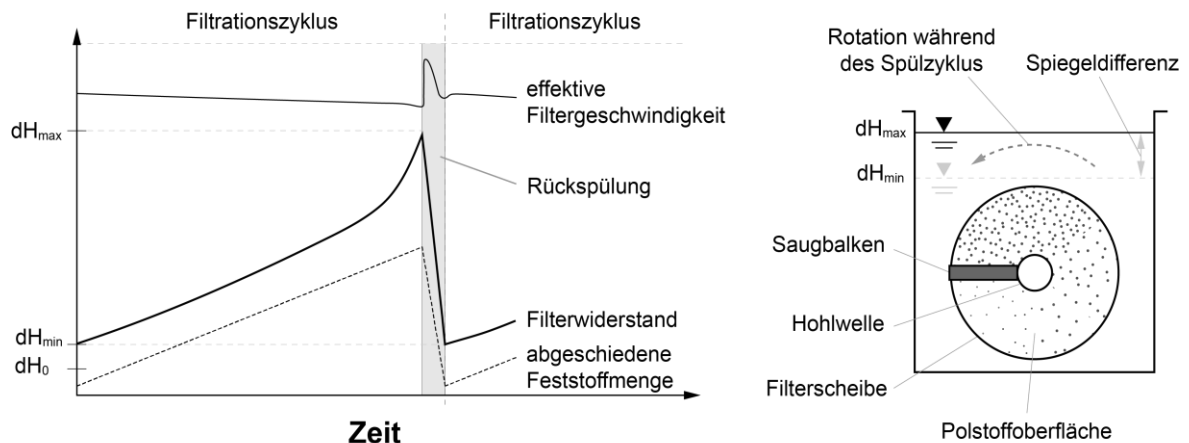


Abbildung 3: Schematische Darstellung der effektiven Filtergeschwindigkeit, des Filterwiderstands sowie der abgeschiedenen Feststoffmenge über einen Filterzyklus bei der Tuchfiltration nach Grabbe (1998) und Tchobanoglous et al. (2014)

Die auf der Oberfläche sowie im Polstoff angelagerten Partikel werden mittels Vakuum-Saugbalken abgezogen. Der Vakuum-Saugbalken führt zur Aufrichtung und Lockerung der Polfäden parallel und entgegen der Strömungsrichtung, sodass die Entfernung der Ablagerung bis zum Stützgewebe erfolgt. Nach dem Rückspülen legen sich die Polfäden bedingt durch die Strömungsrichtung wieder flach auf das Stützgewebe. Die Reinigung des Polstoffs erfolgt kontinuierlich während des Filtrationsbetriebs.

Die Filtergeschwindigkeit der TF variiert zwischen (2) 5 – 12 m/h (Barjenbruch, 1997; Tchobanoglous et al., 2014) und ist demnach vergleichbar mit Raumfiltern (DWA, 2019a). Das flächenspezifische Volumen liegt bei $0,4 \text{ m}^3/\text{m}^2_{\text{Filterfläche}}$ (Trommelfilter) respektive $0,5 \text{ m}^3/\text{m}^2_{\text{Filterfläche}}$ (Scheibenfilter), sodass bei vorliegenden Filtergeschwindigkeiten die Makroflockenbildung nicht ausreichend erfolgen kann (Grabbe, 1998). Nach Grabbe (1998) ist ein zusätzliches Flockungsvolumen (mit einer Aufenthaltszeit von $> 6 \text{ min}$) vorzusehen. Das Rückspülwasservolumen variiert je nach Anwendungsfall und eingesetztem Polstoff zwischen (2) 5 – 10 (15) % bezogen auf das zugeführte Abwasser (Fundneider, Alejo, et al., 2019; Grabbe, 1998; Nyhuis, 1990). Maßgebend für die Auslegung ist die Feststoffflächenbelastung, die nach Nyhuis (1990) und Grabbe et al. (2002) für Standard-Florgewebe (Standard Pile fabric) bei $400 - 700 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ und für Feinflorgewebe (Fine Pile fabric) bei $250 - 350 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ liegen sollte. Als Ersatz für Raumfilter kann die TF durch die Anpassung der Polstoffe herangezogen werden (Barjenbruch, 1997; Nyhuis, 1990; Tchobanoglous et al., 2014).

Neben der Entfernung von Phosphor- und Feststoffen aus dem Kläranlagenablauf ist die Entfernung von coliformen Bakterien und Viren für das Anwendungsgebiet der weitergehenden Abwasserbehandlung relevant. Die Entfernung von coliformen Bakterien mittels TF liegt in der Größenordnung von 0 bis 1 log Stufe, demnach vergleichbar mit der Tiefenfiltration (Loy, 1993; Tchobanoglous et al., 2014). Virgadamo Olivia et al. (2007) untersuchten verschiedene Polstofftücher mit biozider Beschichtung, die nicht zu einer dauerhaften Inaktivierung von Bakterien führen konnten. Ein ausreichender Rückhalt ($>> 90 \%$) von Bakterien und Resistenzgenen ist somit nicht erzielbar und erfordert andere verfahrenstechnische Lösungen wie Membranverfahren oder UV-Desinfektion.

2.3.2 Mikro- und Ultrafiltration

Die membranbasierten Verfahren Mikro- (MF) und Ultrafiltration (UF) beruhen ebenfalls auf den Prinzipien der Oberflächenfiltration und führen zur Abtrennung von Partikeln, Kolloiden und größeren Molekülen wie Proteinen und Polysacchariden (Crittenden et al., 2012). MF und UF gehören zur Kategorie der Porenmembran, deren treibende Kraft für den Filtrationseffekt die Druckdifferenz zwischen Zulauf (Feed) und Ablauf (Permeat) ist. Der Transmembrandruck (engl.: Transmembrane Pressure, kurz: TMP) bestimmt maßgeblich den Energiebedarf des Verfahrens (Melin et al., 2007; Tchobanoglous et al., 2014) und wird durch einen feedseitigen Überdruck oder permeatseitigen Unterdruck induziert. Für nachgeschaltete Filtrationsverfahren liegt der TMP zwischen 0,1 – 2 bar (Crittenden et al., 2012; Jekel et al., 2017).

Die Auslegung der Membranverfahren erfolgt über den Flux ($30 - 170 \text{ l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$) respektive $0,03 - 0,17 \text{ m}/\text{h}$. Der Energiebedarf für MF und UF ($40 - 60 \text{ l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$) liegt nach Tchobanoglous et al. (2014) zwischen $0,2 - 0,3 \text{ kWh}/\text{m}^3$, wobei ein vollständiger Rückhalt partikulärer und teilweise kolloidaler Substanzen in Abhängigkeit der Selektivität der Membran erfolgt. Die Selektivität wird durch die Trenngrenze der Membran definiert und gewährleistet bei integrierten Modulen den Rückhalt von Partikeln der Porengröße $> 0,07 - 2 \mu\text{m}$ (MF) respektive $0,008 - 0,2 \mu\text{m}$ (UF) (Tchobanoglous et al., 2014). Die Anordnung der Membranen erfolgt in Modulen, d.h. einem Zusammenschluss von Flach- oder Schlauchmembranen. Der Betrieb von membranbasierten Verfahren erfolgt in Cross-Flow oder Dead-End, wobei der Dead-End-Betrieb bei geringeren Feststoffkonzentrationen und demnach vor allem für nachgeschaltete Anlagen energetisch günstiger ist (Melin et al., 2007). Bedingt durch den Feststoffrückhalt findet eine Anlagerung auf der Membranoberfläche statt, sodass sich eine Deckschicht ausbildet. Die Durchlässigkeit der Membran wird durch die Permeabilität (ϕ) gekennzeichnet, die als Quotient des Flux und des TMP definiert ist. Abbildung 4 stellt den Filtrationsverlauf schematisch dar.

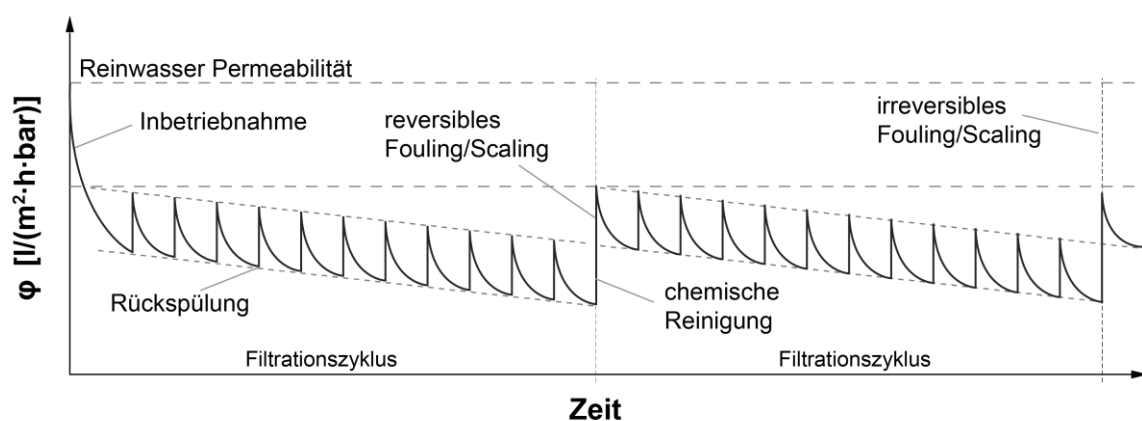


Abbildung 4: Schematischer Verlauf der Permeabilität (ϕ) über zwei Filtrationszyklen nach Crittenden et al. (2012)

Der Betrieb und die daraus resultierende Deckschichtbildung führen zur Leistungsminderung (und somit zur Abnahme der Permeabilität) der Membran, wobei zwischen dem Effekt des (organischen und anorganischen) Fouling und Scaling unterschieden wird (Jekel et al., 2017). Infolge der Überschreitung des Löslichkeitsprodukts kommt es zu Ausfällungen auf der Membranoberfläche, dem sogenannten Scaling. Das (Bio)Fouling ist auf biologische Prozesse auf der Membran zurückzuführen. Fouling wird vorwiegend durch die Fraktion I des DOC (wie Polysaccharide und Proteine), hervorgerufen (Laabs et al., 2003; Paar et al., 2011). Der Einsatz

von FeCl_3 oder AlCl_3 im Zuge der Phosphorentfernung führt zur Minderung des Fouling durch die Entfernung der Fraktion I des DOC während der Koagulation (Zheng et al., 2012). Für die Prävention sowie Verzögerung der leistungsmindernden Verschmutzungen werden zyklisch Rückspülungen (alle 30 – 90 min für etwa 1 – 3 min) aus einem permeatseitig induzierten Luft-Permeat-Gemisch (Crittenden et al., 2012) vorgenommen. Hierbei werden die Ablagerungen auf der Membranoberfläche mit dem Spülwasser entfernt. Weiterhin erfolgt zyklisch oder nach Erreichen eines maximalen TMP der Einsatz von alkalisch/ oxidativen (wie Natronlauge und Natriumhypochlorid) und sauren Reinigungschemikalien (wie Zitronensäure), die zum Abtrag von mikrobiellen Foulants und anorganischen Ablagerungen und somit zu einer Wiederherstellung/ Steigerung der Permeabilität führen.

Der Einsatz von MF und UF in der weitergehenden Abwasserbehandlung dient neben der Entfernung von Feststoffen dem Rückhalt von Bakterien sowie teilweise (bedingt durch die Trenngrenze) von Genen (Hiller et al., 2019). Nach Riquelme Breazeal et al. (2013) erzielen Membrane mit < 10 kDa eine effiziente Entfernung von Antibiotikaresistenzgenen (ARG), wobei das Membranmaterial und die -eigenschaften einen signifikanten Einfluss nehmen (Slipko et al., 2019). Weiterhin ist die Kombination mit Pulveraktivkohle zur kombinierten Entfernung von organischen Spurenstoffen, Feststoffen sowie ARG möglich (Löwenberg et al., 2017; Löwenberg et al., 2014). Eine signifikante Spurenstoffentfernung ist durch die Molekülgröße von anthropogenen organischen Spurenstoffen und der Trenngrenze von MF und UF nicht gegeben (Fatta-Kassinos et al., 2016).

2.4 Adsorptionsverfahren – Aktivkohlefiltration zur Spurenstoffentfernung

Durch die Adsorption an Aktivkohle werden Substanzen restlos, ohne die Bildung von unbekannten Neben- und Transformationsprodukten (im Vergleich zu oxidativen Verfahren) entfernt und anschließend durch Verbrennung oder Reaktivierung mineralisiert. Die adsorptiven Prozesse sind nur für adsorbierbare (vorwiegend unpolare, hydrophobe) Substanzen zugänglich, wohingegen polare Substanzen teilweise oder nicht entfernt werden können. Im Folgenden wird auf die Adsorptionskinetik und -gleichgewicht, Einflussfaktoren, Auslegungs-, Prozess- und Betriebsparameter, die Verfahrenseinbindung und -konfiguration sowie biologische Prozesse bei der Aktivkohlefiltration eingegangen. Abschließend erfolgt ein Vergleich von Aktivkohlefiltern zur Spurenstoffentfernung auf kommunalen Kläranlagen.

2.4.1 Adsorptionskinetik und -gleichgewicht

Adsorption beschreibt den Prozess der Anreicherung von (adsorptiv verfügbaren) Stoffen (Adsorptiv) an einer Grenzfläche (Adsorbens). In der (Ab)Wasseraufbereitung gelangen im (Ab)Wasser gelöste organische (Schad)Stoffe durch Diffusion an das Adsorbens. Die Anlagerung des Adsorptivs an das Adsorbens (Adsorpt) erfolgt durch Physisorption oder Chemisorption sowie Übergänge zwischen den Erscheinungen (Sontheimer et al., 1985). Bei der physikalischen Adsorption wird die Bindung hauptsächlich durch Van-der-Waals-Kräfte verursacht, die zu keiner chemischen Veränderung des Adsorpts führen und die Ausbildung von mehreren Adsorptionsschichten auf der Adsorptionsoberfläche ermöglichen. Chemisorption findet nur in Monoschichten statt, die zu einer chemischen Veränderung des Adsorptivs führen (von Kienle et al., 1980). Im Kontext der weitergehenden Spurenstoffentfernung aus biologisch behandeltem Abwasser ist die Physisorption maßgebend. Die Desorption stellt die reversible Adsorption dar (Sontheimer et al., 1985).

Für die Auslegung und den Betrieb von Adsorptionsverfahren ist die Geschwindigkeit (Adsorptionskinetik), mit der sich ein System einem maximalen Beladungszustand (Adsorptionsgleichgewicht) des Adsorptivs nähert, entscheidend (Sontheimer et al., 1985; Worch, 2012). Das Adsorptionsgleichgewicht lässt sich mit einer Adsorptionsisotherme charakterisieren, die bei konstanter Temperatur den Einfluss der Beladung des Adsorbens mit einer Konzentration des Adsorptivs in der flüssigen Phase im Gleichgewicht beschreibt. Mit Hilfe der Adsorptionskapazität wird die Aufnahmefähigkeit des Adsorbens für ein Adsorptiv beschrieben (DVGW, 2011). Der in Abbildung 5 dargestellte Adsorptionsvorgang setzt sich aus dem Transportprozess des Adsorptivs (Diffusion) sowie der eigentlichen Adsorption (bis zur Einstellung des Gleichgewichtszustandes) zusammen und verläuft in folgenden Teilschritten:

- Transport des Adsorptivs von der flüssigen Phase durch Konvektion an die Grenzschicht des Adsorbens: Die Grenzschicht beschreibt hierbei den Widerstand, der dem Adsorptiv entgegenwirkt, sich an der äußeren Oberfläche des Adsorptivs anzulagern. In der Praxis kann der Schritt durch Erhöhung der Fluidgeschwindigkeit gesteigert werden.
- Filmdiffusion oder äußerer Stoffübergang: Hierbei erfolgt der Transport des Adsorptivs durch die Grenzschicht an die Oberfläche des Adsorbens. Die Filmdiffusion und intrapartikuläre Diffusion werden maßgebend durch den Partikeldurchmesser beeinflusst. Als Antriebskraft dient der Konzentrationsgradient zwischen der flüssigen Phase und der Oberfläche des Adsorbens, die mit zunehmendem Adsorptionsgleichgewicht abnimmt. (Sontheimer et al., 1985; Worch, 2012)

- Transport des Adsorptivs ins Innere des Adsorbens, wobei zwischen Diffusion in der Porenflüssigkeit (Porendiffusion) und der Diffusion an der inneren Oberfläche (Oberflächendiffusion) unterschieden wird. Beide Transportmechanismen können zusammen oder getrennt voneinander ablaufen. Der Konzentrationsgradient zwischen Porenflüssigkeit und Adsorbens (Porendiffusion) respektive entlang der inneren Oberfläche (Oberflächendiffusion) stellt die treibende Kraft dar. Die innere Oberfläche ist für Poren- und Oberflächendiffusion maßgebend (Worch, 2012). Bedingt durch langsam ablaufende Oberflächendiffusion können nach einer Ruhephase erschöpft wirkende Adsorber weitere Adsorptionskapazität aufweisen (von Kienle et al., 1980).

Das Adsorbens lässt sich als (hoch)poröser Feststoff mit einer großen spezifischen Oberfläche beschreiben. In der (Ab)Wasseraufbereitung werden vorwiegend Aktivkohlen mit einer spezifischen Oberfläche von 800 – 1.500 m²/g (Bansal et al., 2005), einer charakteristischen Porenstruktur sowie chemischer Beschaffenheit eingesetzt. Aktivkohle ist ein hochporöses Adsorptionsmittel auf Kohlenstoffbasis (beispielsweise Stein-, Braunkohle, Kokosnussschalen), die infolge einer chemischen oder thermischen Aktivierung die charakteristischen Eigenschaften der Porenstruktur und eine große innere Oberfläche aufweist (Sontheimer et al., 1985). Hierbei werden vor allem granuliert Aktivkohle (GAK) mit einer mittleren Korngröße im Bereich von 0,25 mm – 4,0 mm (DIN-EN, 2009a) und Pulveraktivkohle (PAK) mit einer mittleren Korngröße bis zu 50 µm (DIN-EN, 2009c) eingesetzt.

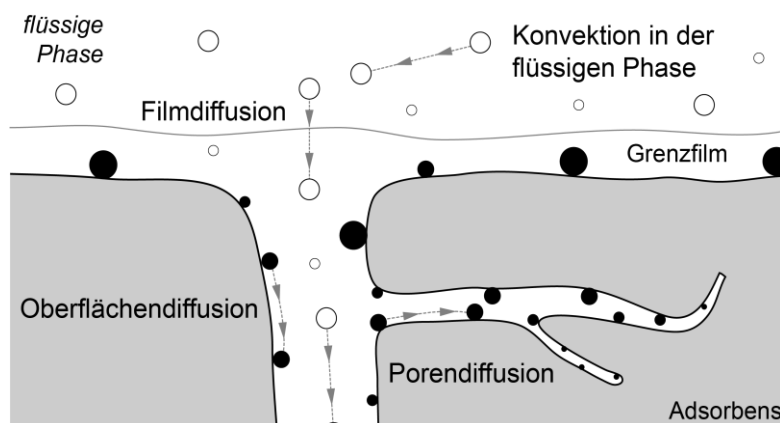


Abbildung 5: Transportschritte der Aktivkohleadsorption modifiziert nach Pöpel et al. (1988a)

Die Poren werden nach Sing et al. (1985) in Mikro- (< 2 nm), Meso- (2 – 50 nm) und Makroporen (> 50 nm) eingeteilt. Poren < 0,7 nm lassen sich als Ultra-Mikroporen charakterisieren (Çeçen et al., 2011). Abbildung 6 stellt die Grundbegriffe der Adsorption, die Porenbezeichnung und -textur (von granulierter Aktivkohle) dar.

Aktivkohlen verfügen über verschiedene Porenformen, wobei V-förmige und schlitzartige Poren neben unregelmäßigen Ausbildungsformen überwiegen (von Kienle et al., 1980). Makro- und Mesoporen sind für den Transport ins Innere des Adsorbens relevant und stellen einen limitierenden Faktor des Stofftransports dar (Dąbrowski, 2001). Allgemein gilt, je größer das Mikroporenvolumen, desto größer die innere Oberfläche (Worch, 2012). Nach Benstöm und Pinnekamp (2017) sind nur Aktivkohlen mit geringer Filterschüttdichte, die physikalisch ein größeres Makroporenvolumen respektive einen höheren Aktivierungsgrad aufweisen, für die Spurenstoffentfernung in der weitergehenden Abwasserbehandlung vorzuziehen. Die Oberfläche des Adsorbens weist einen sauren oder basischen Charakter auf (Çeçen et al., 2011). Basische Oberflächengruppen adsorbieren bevorzugt saure Adsorptive, wohingegen basische

Adsorptive eine Affinität zu sauren Oberflächengruppen aufweisen (Cloirec et al., 2006; Mangun et al., 2001).

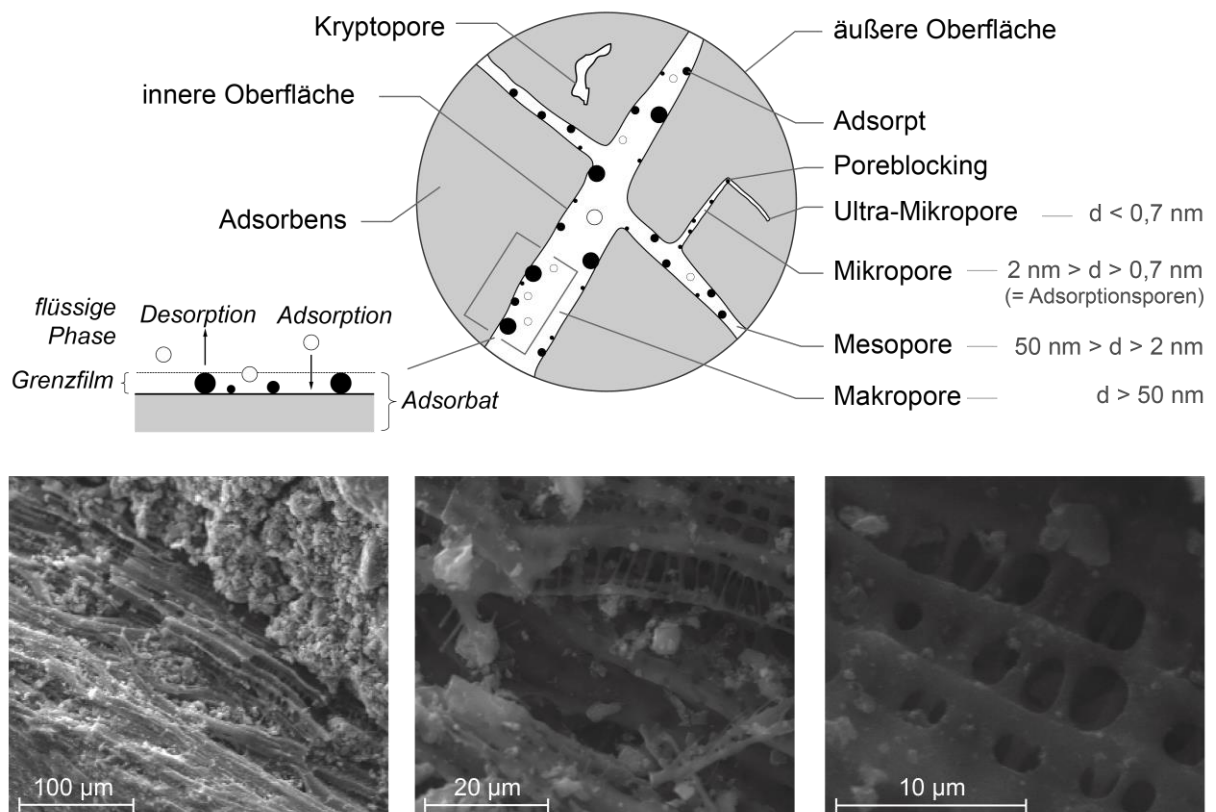


Abbildung 6: Grundbegriffe der Adsorption, Porenbezeichnung und Porentextur von granulierter Aktivkohle (Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme) nach Jüntgen (1976), Sontheimer et al. (1985), Sing et al. (1985), Thommes et al. (2015), von Kienle et al. (1980) und DWA (2019b)

Das Adsorptionsgleichgewicht (zwischen Ad- und Desorption) beschreibt die systemspezifische Verteilung des Adsorptivs und Adsorpts im stationären Zustand, womit eine Verknüpfung der Beladung (q) des Adsorbens und der Konzentration des Adsorptivs in der flüssigen Phase möglich ist. Erfolgt eine über das Adsorptionsgleichgewicht hinausgehende Entfernung, sind neben adsorptiven, beispielsweise biologisch oxidative Prozesse in dem System aktiv (Sontheimer et al., 1985; von Kienle et al., 1980). Die Adsorptionsisotherme charakterisiert das Adsorptionsgleichgewicht bei konstanter Temperatur und stellt die Beladung in Abhängigkeit der Adsorptivkonzentration dar. Zur Einstellung der Gleichgewichtsbedingungen respektive der Restkonzentration des Adsorptivs (für den Anwendungsfall der Pulveraktivkohle in der (Ab)Wasseraufbereitung) sind 24–48 h ausreichend (Sperlich et al., 2014), wobei gemäß DVGW W 239 (A) (2011) für die Aufnahme einer Isotherme 72 h zu verwenden sind.

Die Beladung des Adsorbens kann in stationären Systemen mittels Massenbilanz ermittelt werden (Worch, 2012). Adsorptionsisothermen lassen sich in der Praxis experimentell ermitteln und dienen verschiedenen Isothermengleichungen, (wie Freundlich, Langmuir und Brunauer-Emmett-Teller (BET) (Crittenden et al., 2012)), als Grundlage für die mathematische Beschreibung des Adsorptionsgleichgewichts. Für die Anwendung im Bereich der (Ab)Wasserbehandlung hat sich die Freundlich-Isotherme durchgesetzt, wobei mehr als ein Adsorptiv vorliegt, infolgedessen eine Konkurrenz um die Beladung der Adsorptionsplätze an der Oberfläche des Adsorbens resultiert. Die konkurrierende Adsorption verringert die

Adsorptionskapazität für das gleiche Adsorptiv bei Anwesenheit von weiteren Adsorptiven, verglichen mit der bei einer definierten Restkonzentration erreichbaren Einzelstoffbeladung.

2.4.2 Einflussfaktoren

Nachfolgend wird auf die für den Bereich der Spurenstoffentfernung mit Aktivkohle nach einer konventionellen biologischen Behandlung relevanten Einflussfaktoren eingegangen. Die Gliederung erfolgt in (potentielle) Einflussfaktoren in der flüssigen Phase, des Adsorbens und des Adsorptivs. Tabelle 3 fasst die wesentlichen Einflussfaktoren für die flüssige Phase zusammen. Die Beeinflussung von Temperatur, pH-Wert sowie Abwasserzusammensetzung ist in der Praxis begrenzt. Die Steigerung der Filmdiffusion durch Anpassung der Filtergeschwindigkeit unterliegt in der Praxis ebenfalls betrieblichen Grenzen.

Tabelle 3: Einflussfaktoren der flüssigen Phase auf die adsorptive Spurenstoffentfernung mittels Aktivkohle nach Cloirec et al. (2006), Menéndez-Díaz et al. (2006), Pöpel et al. (1988a), Sontheimer et al. (1985) und Worch (2012)

Faktoren	Wirkweise
Temperatur und pH-Wert	Die Adsorptionskapazität verhält sich antiproportional zur Temperatur der flüssigen Phase, sodass ein Anstieg der Temperatur zu einer Abnahme der Adsorptionskapazität führt und das Einstellen des Adsorptionsgleichgewichts beschleunigt. Ein Temperaturanstieg erhöht die Diffusionsrate in der freien Lösung zu den Adsorptionsplätzen (Çeçen et al., 2011). Die Temperatur hat im Vergleich zur Gasphasenadsorption einen geringen Einfluss auf die Adsorption in der flüssigen Phase (Sontheimer et al., 1985). Der pH-Wert hingegen wirkt sich auf die funktionellen Oberflächengruppen aus. Durch einen pH-Wert im basischen Bereich kann es zur Neutralisation der negativ geladenen Oberflächengruppen kommen, womit die Diffusionswiderstände reduziert werden und die Adsorptionskapazität zunimmt (Sontheimer et al., 1985). Bedingt durch die saisonalen Temperaturschwankungen sowie einen neutralen pH-Wert im Ablauf von Kläranlagen ist eine gezielte Steuerung des Adsorptionsprozesses nicht realisierbar.
Hydrodynamik	Durch die Anpassung der hydrodynamischen Systemparameter, (wie der Steigerung der Fluidgeschwindigkeit), wird die Grenzschicht an der Oberfläche des Adsorbens verringert und somit die Filmdiffusion gesteigert. Die Beeinflussung der Filtergeschwindigkeit ist in der Praxis begrenzt, vgl. Tabelle 6.
Abwassermatrix	Die adsorptiv zu entfernenden Spurenstoffe liegen einzeln etwa um Faktor 1.000 geringer vor als der DOC, vgl. Zietzschmann (2016). Die organische Hintergrundbelastung konkurriert mit den Spurenstoffen um Adsorptionsplätze (Letterman, 1999) und lässt sich mit Hilfe der Fraktionierung des DOC charakterisieren. Hierbei zeigen die Untersuchungen von Benstöm (2017), dass sich die Fraktionierung proportional zur DOC-Konzentration verhält und einen Einfluss auf die Adsorptionskapazität (Zietzschmann, Worch, et al., 2014) nimmt. Höhere DOC-Ausgangskonzentrationen führen zu einem schnelleren Durchbruch von Spurenstoffen bei einheitlichen Betriebsbedingungen (Corwin et al., 2012).

Die Untersuchungen von Benstöm und Pinnekamp (2017) zeigen, dass die Filterschüttdichte der Aktivkohle einen Zusammenhang mit der Spurenstoffentfernung aufweist, wohingegen kein eindeutiger Zusammenhang mit Kennzahlen, wie BET-Oberfläche, Jodzahl und Nitrobenzolzahl, festgestellt werden konnte. Ein weiterer Einflussfaktor stellt der mittlere

Korndurchmesser dar, der Einfluss auf die Kontaktzeit sowie die äußere Oberfläche des Adsorbens nimmt. Tabelle 4 fasst die Einflussfaktoren des Adsorbens zusammen.

Tabelle 4: Einflussfaktoren des Adsorbens auf die adsorptive Spurenstoffentfernung mittels Aktivkohle nach Cloirec et al. (2006), Menéndez-Díaz et al. (2006), Pöpel et al. (1988a), Sontheimer et al. (1985) und Worch (2012)

Faktoren	Wirkweise
Partikeldurchmesser	Je größer der Partikeldurchmesser, desto langsamer erfolgt der Stofftransport und desto höher muss die effektive Kontaktzeit des Adsorbens mit dem Adsorptiv sein. Mit zunehmender AFS-Konzentration im Filterzulauf ist ein größerer Korndurchmesser erforderlich, um die Filterstandzeit zu erhöhen.
Porenradienverteilung	Zwischen der Porenradienverteilung und der Molekülgröße des Adsorptivs besteht ein direkter Zusammenhang. Mikroporen begünstigen die Adsorption kleiner Molekülgrößen, wohingegen die größeren Molekülgrößen vorzugsweise durch einen hohen Anteil an Mesoporen gebunden werden. Bedingt durch das Vielstoffgemisch Abwasser ist eine ausgeglichene Porenradienverteilung zur adsorptiven Entfernung von einer Bandbreite an Spurenstoffen notwendig.

Substanzen mit einem hohen Molekulargewicht führen zur Blockade (Poreblocking) von Makroporen und den dahinterliegenden Porenräumen (Altmann et al., 2014; Li et al., 2003). Granulierte Aktivkohle mit hohem Mikroporenanteil sind anfällig für das Poreblocking (Ebíe et al., 2001). Eine direkte Konkurrenz um Adsorptionsplätze wird durch Substanzen mit geringem Molekulargewicht hervorgerufen, wie beispielsweise bei organischen Spurenstoffen (Li et al., 2003). Substanzen adsorbieren vorzugsweise in Poren, die ihrer Größe entsprechen (Newcombe et al., 1997). Zietzschmann, Worch, et al. (2014) konnten zeigen, dass direkte Konkurrenz stärkere Auswirkungen auf die Entfernung von Spurenstoffen hat und ausgeprägter bei schlechter adsorbierbaren Spurenstoffen (wie Sulfamethoxazol) ist. Tabelle 5 sind die Einflussfaktoren des Adsorptivs zu entnehmen.

Tabelle 5: Einflussfaktoren des Adsorptivs auf die adsorptive Spurenstoffentfernung mittels Aktivkohle nach Cloirec et al. (2006), Menéndez-Díaz et al. (2006), Pöpel et al. (1988a), Sontheimer et al. (1985) und Worch (2012)

Faktoren	Wirkweise
Löslichkeit/ Polarität und Konzentration	Je geringer die Affinität zwischen Adsorptiv und der flüssigen Phase (geringe Löslichkeit, unpolar) ist, desto stärker ist die Adsorptionsaffinität (Cloirec et al., 2006). Der Durchbruch von Spurenstoffen in den relevanten Konzentrationsbereichen ist unabhängig von der Zulaufkonzentration der Spurenstoffe (Knappe et al., 1998; Summers et al., 2013; Zietzschmann et al., 2016).
Molekulargewicht	Molekulargewicht und -größe des Adsorptivs, in Kombination mit der Porenradienverteilung des Adsorbens, beeinflussen die Adsorptionsfähigkeit (Abbt-Braun et al., 1994; Cloirec et al., 2006; Newcombe et al., 1997). Ein geringer Mikroporenanteil wirkt sich leistungsmindernd auf Adsorptive mit geringem Molekulargewicht aus. Beeinflusst wird die Adsorption maßgeblich durch die Fraktion IV und V des DOC (siehe Abschnitt 2.1.2). Die Adsorptionskapazität ist linear abhängig von dem Verhältnis der Spurenstoffe zur Fraktion IV des DOC (Zietzschmann, Worch, et al., 2014).
Molekülstruktur	Aromatische organische Substanzen werden im Vergleich zu aliphatischen Substanzen besser adsorbiert (Pöpel et al., 1988a). Moleküle mit gleicher Grundstruktur und unpolaren funktionellen Gruppen sind besser adsorbierbar als Moleküle mit polaren funktionellen Gruppen (Sontheimer et al., 1985).

2.4.3 Auslegungs-, Prozess- und Betriebsparameter

Bei der weitergehenden Abwasserbehandlung mittels Aktivkohle werden die Spurenstoffe adsorptiv an die Oberfläche gebunden und nachhaltig aus dem Abwasser entfernt. Die adsorptive Spurenstoffentfernung ist stoffspezifisch (Jekel et al., 2015) und von der (Ab)Wassermatrix, den Prozessparametern (Sontheimer et al., 1985) sowie dem Aktivkohletyp (Zietzschmann, Altmann, et al., 2014) abhängig. GAK-Filter benötigen keine separate Dosiertechnik und kommen ohne weiteren Chemikalieneinsatz aus. Bedingt durch die Korngröße sind Stofftransportprozesse bei Anlagen mit GAK im Vergleich zu PAK leistungslimitiert. Rohmaterial, Aktivierungsform, Dichte sowie Porenverteilung nehmen einen direkten Einfluss auf die Effizienz (Sontheimer et al., 1985). Abbildung 7 stellt schematisch die Auslegungs-, Prozess- und Betriebsparameter von GAK-Filtern dar, auf die nachfolgend näher eingegangen wird.



Abbildung 7: Schematische Darstellung der Auslegungs-, Prozess- und Betriebsparameter von Aktivkohlefiltern zur weitergehenden Spurenstoffentfernung im Ablauf kommunaler Kläranlagen

Für die Bemessung von GAK-Filtern sind Kontaktzeit und durchgesetzte Bettvolumen (kurz: BV) bis zum Erreichen eines definierten Abbruchkriteriums sowie die eingesetzte Aktivkohle relevant. Mit Hilfe der äquivalenten Aktivkohledosis (engl.: Carbon Usage Rate, kurz: CUR) können die durchgesetzten BV bis zum Erreichen eines Abbruchkriteriums mit der eingesetzten PAK verglichen werden. Die CUR gibt an, wie viel Aktivkohle unter Berücksichtigung der Filterschüttdichte nach dem Rückspülen (ρ_F) benötigt wird, um ein definiertes (Ab)Wasservolumen zu behandeln (Crittenden et al., 2012; Sontheimer et al., 1988). In der Regel gilt, dass die Schüttdichte (ρ_S) $\leq \rho_F \leq$ Rütteldichte (ρ_R) ist (Sontheimer et al., 1985).

Die Kontaktzeit gibt den Zeitraum an, in dem das Abwasser in Verbindung mit dem Adsorbens steht. Hierbei ist zwischen der effektiven (engl.: Effective Contact Time, kurz: ECT) und der theoretischen Verweilzeit respektive Leerbettkontaktzeit (engl.: Empty Bed Contact Time, kurz: EBCT) zu unterscheiden. Die EBCT ist der Quotient aus Filterbettvolumen (Volumen einer Schüttschicht) sowie Volumenstrom und sollte durchschnittlich zwischen (10) 20 – 40 (50) min betragen (Benstöm, Nahrstedt, et al., 2017; Pöpel et al., 1988b; Sontheimer et al., 1988; Zietzschmann, Müller, et al., 2014). Unter Einbezug der Schüttporosität respektive des

Zwischenkornvolumenanteils (ε_F) ergibt sich die ECT (DVGW, 2011; Sontheimer et al., 1985; Worch, 2012). Krückels et al. (1976) zeigen, dass der Durchbruch nur von der EBCT abhängt, die aus beliebigen Kombinationen von Filtergeschwindigkeit (v_F) und Filterbetthöhe (h_F) zusammengesetzt sein kann. Tabelle 6 fasst die Kennwerte für die Auslegung von GAK-Filtern zusammen.

Tabelle 6: Kennwerte für die Auslegung von Aktivkohlefiltern nach Worch (2012), Sontheimer et al. (1985), Tchobanoglous et al. (2014), DWA (2019b) und Letterman (1999)

Prozessparameter			Kennwerte
Filtergeschwindigkeit	v_F	[m/h]	5 – 15
Filterbetthöhe	h_F	[m]	2 – 4
Filteroberfläche	A_R	[m ²]	5 – 30
Leerbettkontaktzeit	EBCT	[min]	(10) 20 – 40 (50)
Effektive Kontaktzeit	ECT	[min]	(3) 6 – 18
Zwischenkornvolumenanteil	ε_F	[-]	0,30 – 0,45
Schüttdichte	ρ_s	[kg/m ³]	350 – 550
Bettexpansion	Δh_F	[%]	20 – 30
Wasserspülgeschwindigkeit	v_{WS}	[m ³ /(m ² ·h)]	(15) 20 – 60 (80)
Luftspülgeschwindigkeit	v_{LS}	[Nm ³ /(m ² ·h)]	(35) 50 – 60 (70)

Zur Auslegung von GAK-Filtern ist neben der EBCT die v_F im Bereich zwischen 5 m/h – 15 (25) m/h (Cloirec et al., 2006; DVGW, 2011; Jekel et al., 2017; Letterman, 1999; Sontheimer et al., 1985; Tchobanoglous et al., 2014) in Kombination mit h_F einzubeziehen. Die Zusammenhänge zwischen v_F und h_F sowie BV und CUR sind Abbildung 8 zu entnehmen.

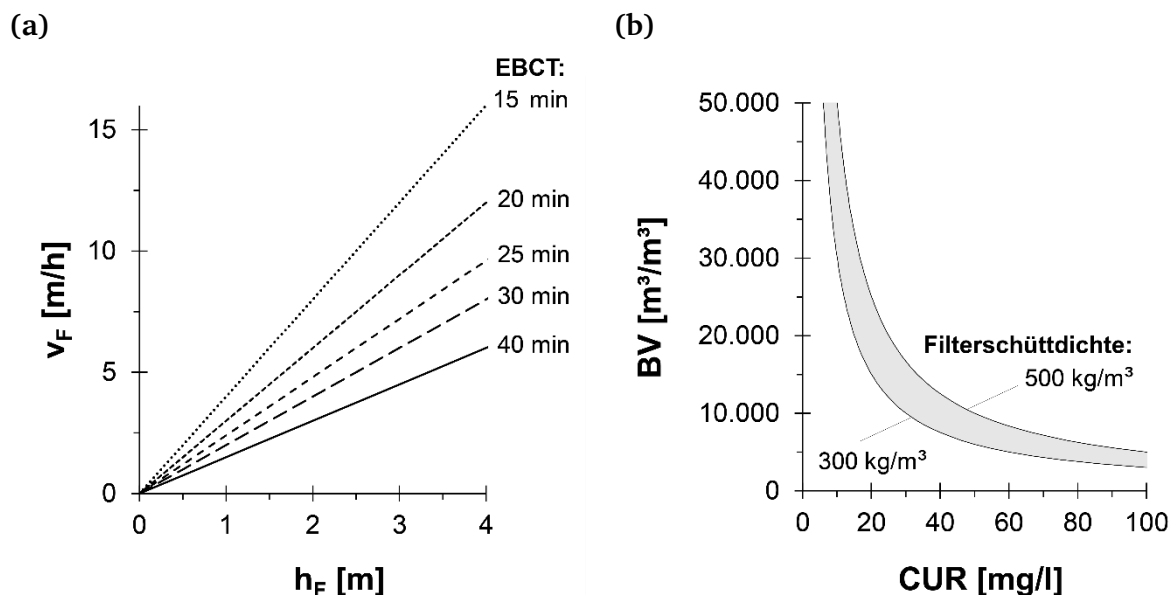


Abbildung 8: Schematische Darstellung des Zusammenhangs (a) der Filtergeschwindigkeit (v_F), Filterbetthöhe (h_F) und Leerbettkontaktzeit sowie (b) der behandelten Bettvolumen (BV) und der Carbon Usage Rate (CUR) mit der Filterschüttdichte nach Benstöm (2017)

Der Restgehalt an partikulären Substanzen im Zulauf der GAK-Filter oder/ und die Ausbildung eines Biofilms auf der Aktivkohleoberfläche führen zu einem Druckverlust über die Filterlaufzeit. Dementsprechend ist die zyklische Spülung von GAK-Filtern mit Wasser oder

einer Zweiphasenströmung aus Luft-Wasser (Fitzpatrick, 1998) erforderlich und den lokalen Bedingungen (wie Feststoffbelastung, Biofilm(wachstum), Aktivkohlesorte) anzupassen (DVGW, 2011). Zunehmender Filterdruck, Rückgang des Durchflusses oder Zunahme der Überstauhöhe sind Indikatoren, die die Notwendigkeit einer Spülung aufzeigen. Die Bettexpansion (Δh_F) sollte bei der Rückspülung etwa 20 – 30 % betragen und somit den Austrag von partikulären Stoffen gewährleisten. Zur Minimierung der mechanischen Beanspruchung ist das Spülprogramm auf die Aktivkohle sowie den Anwendungsfall anzupassen (Sontheimer et al., 1985). Der Spülbedarf zur Gewährleistung einer ausreichenden Δh_F liegt für Wasser im Bereich zwischen (15) 20 – 60 (80) $\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ und für Luft zwischen (35) 50 – 60 (70) $\text{Nm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$. Die Vorgehensweise sowie weitere Informationen zur Rückspülung können Böhler et al. (2013), Van Betuw et al. (2010), Jekel, Altmann, et al. (2016), Benstöm et al. (2014) und Merkel et al. (2015), DC (2006) oder JC (2014) entnommen werden. Bei Einschnittfiltern (zur Feststoffentfernung) liegt der Luftbedarf bei 48 – 144 $\text{Nm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ und der Spülwasserbedarf bei 15 – 72 $\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ (Tchobanoglous et al., 2014) und somit im Bereich der Rückspülung für GAK-Filter. Bedingt durch die Rückspülung wird zudem eine Durchmischung der GAK-Schüttung verursacht (Crittenden et al., 2012; Sontheimer et al., 1985). Eine komplette Verwirbelung der GAK-Schüttung tritt nicht auf und regelmäßiges Rückspülen hat keine negativen Auswirkungen auf den Durchbruch von Spurenstoffen (Corwin et al., 2011).

Während des Adsorptionsprozesses bildet sich in Fließrichtung ein Konzentrationsgradient aus. Die Massentransferzone (MTZ) definiert den Bereich, in dem adsorptive Prozesse ablaufen und endet, sobald sich ein Adsorptionsgleichgewicht eingestellt hat. Schlecht adsorbierbare Substanzen wandern in Fließrichtung zu freien Adsorptionsplätzen und bilden somit eine breite MTZ aus. Mit zunehmender Beladung erreichen gut adsorbierbare Substanzen ebenfalls tiefere Zonen des Filters und verdrängen die schlecht adsorbierbaren Substanzen. Durch das Verdrängen von Adsorptiven (konkurrierende Adsorption) kommt es zur Remobilisierung und somit zu höheren Konzentrationen im Ablauf als im Zulauf. Das Phänomen des Auftretens höherer Ablauf- als Zulaufkonzentrationen wird als Chromatographie-Effekt bezeichnet. Nach der Remobilisierung ($c > c_0$) passieren die schlecht adsorbierbaren Substanzen den Adsorber unverändert ($c \approx c_0$). (Nowotny, 2008; Sontheimer et al., 1985)

Die Bewertung von GAK-Filtern erfolgt mittels der normierten Ablaufkonzentration (c/c_0), die in direktem Zusammenhang mit der (Spurenstoff)Entfernung ($1 - c/c_0$) steht (Letterman, 1999). Eine normierte Ablaufkonzentration von $c/c_0 = 0,2$ bedeutet, dass 80 % der Substanz bezogen auf die Zulaufkonzentration (c_0) entfernt wurden. Graphisch kann der zeitliche Verlauf der Adsorption anhand einer Durchbruchskurve dargestellt werden, wobei c/c_0 auf der Ordinate und die Filterlaufzeit (charakterisiert über die BV oder Betriebszeit) auf der Abszisse aufgetragen werden, siehe Abbildung 9. Die Durchbruchskurve besitzt typischerweise eine S-Form, die anfängliche Steigung ist konvex zur normierten Ablaufkonzentration und wird durch einen Wendepunkt unterbrochen (Myers, 1999).

Die biologische Aktivität innerhalb der GAK-Filter wirkt sich vorteilhaft auf die Entfernung adsorbierter Spurenstoffe aus (Aktaş et al., 2007; Sbardella et al., 2018) und bedingt eine längere Standzeit der Filter, siehe Abschnitt 2.4.6. Liegen Substanzen vor, die (schwer) biologisch abbaubar sowie gut adsorbierbar sind, erfolgt unter Voraussetzung einer biologischen Aktivität des Filters trotz des Erreichens eines Adsorptionsgleichgewichtes eine Entfernung ($c/c_0 < 1$). Für Substanzen, die (schwer) biologisch abbaubar und schlecht

adsorbierbar sind, gilt $0 < c/c_0 < 1$ (Letterman, 1999). Insbesondere ist die DOC-Konzentration und somit die Konkurrenzadsorption in der Abwasseraufbereitung höher als in der Trinkwasseraufbereitung (Benstöm et al., 2016b; Pinnekamp et al., 2015). Bei Überschreitung der Anforderung an die Ablaufqualität ($c/c_0 > \text{Abbruchkriterium}$) findet ein Austausch der GAK statt. Nach der Reaktivierung erfolgt der erneute Einsatz der GAK, unter Berücksichtigung eines Verlusts von 5 – 15 % durch den Abrieb beim Transport und bei der Reaktivierung (DVGW, 2011). Zum Ausgleich des Abriebes und Abbrandes wird der reaktivierten GAK frische GAK (make-up) zugegeben. Die wesentlichen Verfahrensschritte nach DIN EN 12915-2 (2009b) bei der thermischen Reaktivierung in Herd- oder Drehrohröfen sind Trocknung (bei 150 °C) zur Minimierung des Wassergehaltes, thermische Verdampfung (bei 250 °C) zur physikalischen Desorption der flüchtigen adsorbierten Substanzen, Pyrolyse und Karbonisierung der nichtflüchtigen organischen Substanzen und Verkokung (bei 800 °C – 1.000 °C).

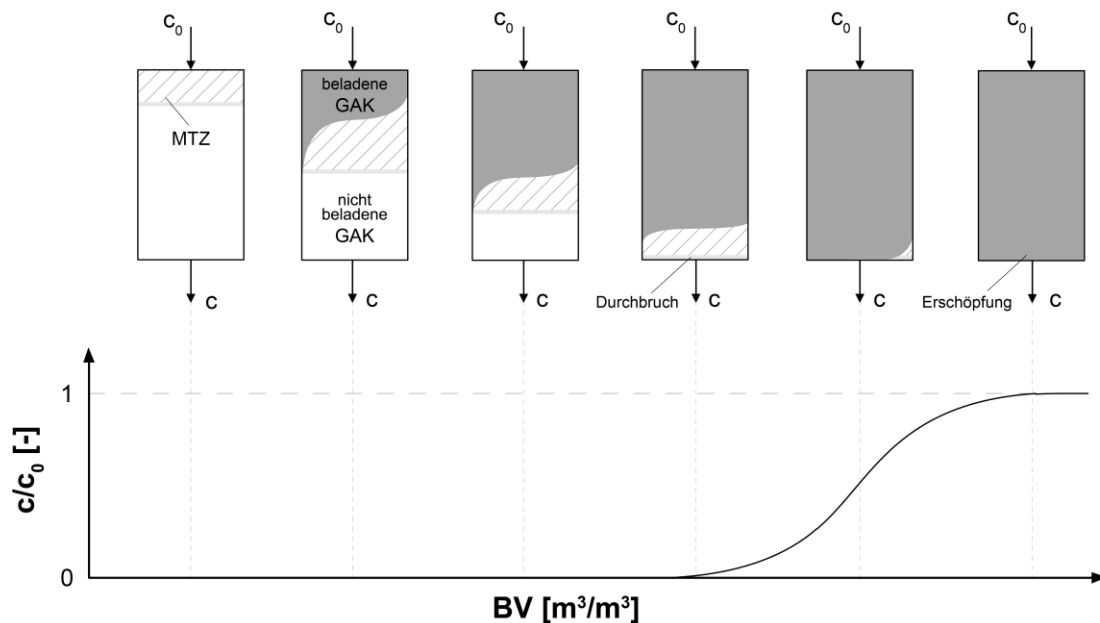


Abbildung 9: Durchbruchskurve im direkten Zusammenhang mit der Massentransferzone (MTZ) zwischen beladener granulierter Aktivkohle (GAK) und nicht beladener GAK nach Worch (2012)

2.4.4 Verfahrenseinbindung und -konfiguration auf kommunalen Kläranlagen

GAK wird in gravitations- oder druckgetriebenen Filtern eingesetzt und auf- oder abwärts von Abwasser durchströmt. Der Einsatz zur Spurenstoffentfernung erfolgt im Anschluss an die konventionelle biologische Behandlung, nach einer gut funktionierenden Nachklärung (DWA, 2019b) oder einer (weitestgehenden) Feststoffentfernung mittels Oberflächen-, Raum- oder Membranfiltration mit oder ohne oxidative Vorbehandlung. Durch die Feststoffentfernung im Zulauf der GAK-Filter ist mit einer Optimierung des Rückspülintervalls zu rechnen. Für die Implementierung von GAK-Filtern können oftmals vorhandene bauliche Strukturen herangezogen werden, sodass beispielsweise bei Flockungsfiltern der Austausch des Filtermaterials und der Düsen erfolgen muss (Benstöm et al., 2016a). Die Einbindung sowie die Vorbehandlung durch chemisch/ physikalische und/ oder chemisch/ oxidative Verfahren beeinflusst die Kohleausnutzung sowie den Betrieb der GAK-Filter.

Sontheimer et al. (1972) konnten infolge der Teilentfernung von gelösten organischen Wasserinhaltsstoffen durch Fällungs- und Flockungsprozesse eine höhere Aktivkohlebeladung bei gleichbleibender Restkonzentration beobachten. Bedingt durch die weitestgehende

Phosphorentfernung und den damit verbundenen überstöchiometrischen Einsatz von Fällmitteln ist mit einer Verringerung von hochmolekularen Bestandteilen des DOC (Zheng et al., 2012) und somit einer Veränderung der organischen Zusammensetzung zu rechnen. Die Auswirkung auf die Standzeit von GAK-Filtern ist aufgrund des geringen Anteils (10 – 20 %) an hochmolekularen Wasserinhaltsstoffen als mäßig einzustufen (Sontheimer et al., 1985).

Die Kombination aus Ozonung und GAK-Filtern ist ein etabliertes Verfahren in der Trinkwasseraufbereitung sowie der Industrieabwasserbehandlung und findet zunehmend Anwendung im Bereich der Spurenstoffentfernung auf kommunalen Kläranlagen. Der Einsatz von Ozon führt zu einer O₂-Anreicherung im Filterzulauf sowie einer chemischen Veränderung der Wasserinhaltsstoffe. Bereits Sontheimer et al. (1985) wiesen darauf hin, dass bei mikrobiologischer Aktivität in den Adsorbern und geringer Ozondosierung der Verlauf der Durchbruchskurve begünstigt wird, gegenüber einem Verzicht auf eine Voroxidation. Infolge der Oxidation nimmt der Einfluss der organischen Hintergrundmatrix – der Anteil der mäßig bis schlecht adsorbierbaren DOC-Fraktion nimmt zu – ab, womit organische Spurenstoffe effizienter adsorptiv sowie in Kombination mit biologischen Vorgängen entfernt werden können. Die Untersuchungen von Bitterwolf et al. (2017), Knopp (2017), Knopp, Prasse, et al. (2016) und Austermann-Haun et al. (2017) zeigen, dass durch die Kombination von Ozon und GAK (mit biologischer Aktivität) eine Standzeitverlängerung der Adsorber erreicht wird. Die Verfahrenskombination bietet mit Hilfe der Ozondosierung eine Möglichkeit der Regelung, womit beispielsweise im Spitzenabfluss eine Anpassung der Dosierung erfolgt und somit die Adsorber nicht auf den maximalen Abfluss ausgelegt werden müssen (Bitterwolf et al., 2017).

Neben der Einbindung ist die Verfahrenskonfiguration relevant. Eine kontinuierliche Sicherstellung der Ablaufqualität ist durch einen Einzeladsorber nicht gegeben. Das Überschreiten des Abbruchkriteriums erfordert die Außerbetriebnahme und die Reaktivierung. GAK-Filter können in Parallel- und Reihenschaltung betrieben werden, sodass sich die Aufbereitungs- und Betriebssicherheit erhöht (Worch, 2012). Abbildung 10 (a) stellt schematisch die Reihenschaltung von GAK-Filtern inklusive Reserve dar.

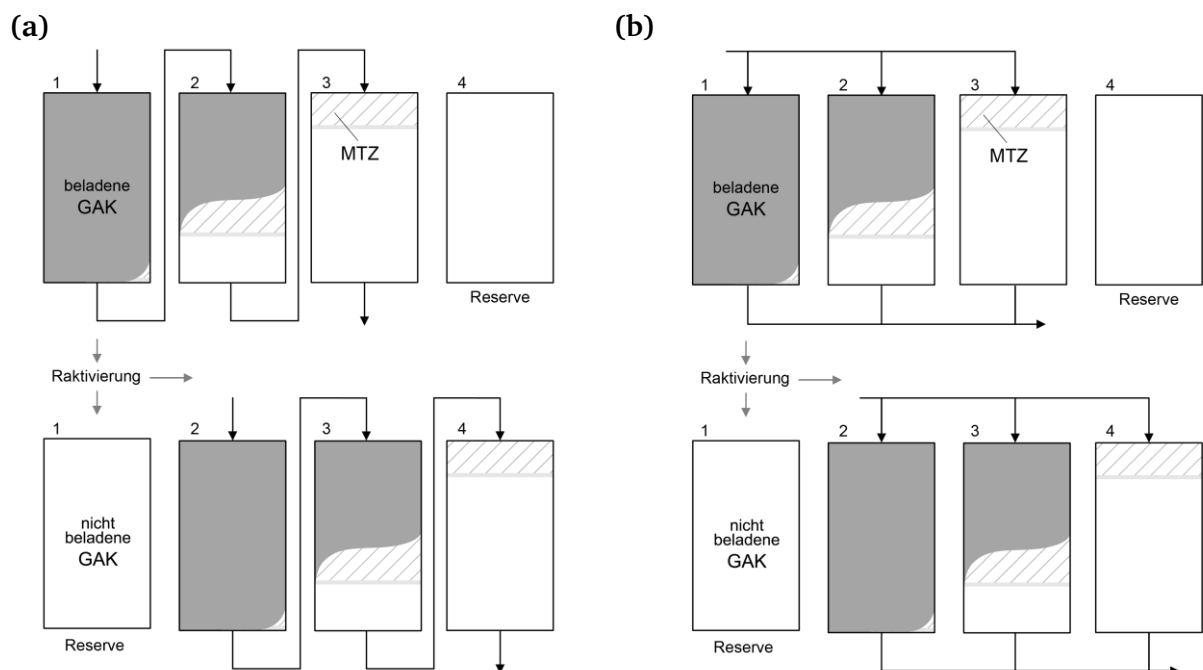


Abbildung 10: Schematische Darstellung einer (a) Reihenschaltung und (b) Parallelschaltung von Aktivkohlefiltern nach Worch (2012)

Der Austausch der GAK erfolgt, sobald die Massentransferzone einen Filter verlässt und sich ein Adsorptionsgleichgewicht eingestellt hat. Die Adsorptionskapazität wird im Vergleich zu einzelnen GAK-Filtern erhöht (Worch, 2012), wobei im Falle einer ausgedehnten (oder mehreren) Massentransferzone(n) (und limitierten Anzahl an Filterzellen) die vollständige Ausnutzung der Adsorptionskapazität limitiert ist (Crittenden et al., 2012). Abbildung 10 (b) ist die schematische Darstellung einer Parallelschaltung von GAK-Filtern zu entnehmen. Der Zulaufvolumenstrom wird bei der Parallelschaltung auf sich in Betrieb befindlichen Filtereinheiten (gleichmäßig) aufgeteilt (Worch, 2012). Die Inbetriebnahme der Filtereinheiten erfolgt zeitversetzt oder durch unterschiedliche Aufteilung der Zulaufvolumenströme, zur Vermeidung eines gleichzeitigen Durchbruchs. Nach Passieren der Filtereinheiten wird der gesamte Volumenstrom unter Vorherrschen gleichmäßiger Ablaufkonzentration erfasst. Erreicht die Ablaufkonzentration das Abbruchkriterium, so wird die Aktivkohle der Filterzelle (analog zur Reihenschaltung) ausgetauscht (Jekel et al., 2017). Bedingt durch die Parallelschaltung liegt im Vergleich zur Reihenschaltung eine höhere Filterfläche vor, woraus eine theoretisch höhere Volumenbeschickung bei gleicher v_F resultiert (Worch, 2012). Die integrale Auswertung von Einzeladsorbern ermöglicht die theoretische Abbildung von Beladungszuständen parallelbetriebener Filter (Roberts et al., 1982; Sung et al., 1979). Weitere Informationen zur integralen Auswertung sind Abschnitt 3.4 zu entnehmen.

2.4.5 Schnellfilterversuche

Die Aktivkohleauswahl oder Überprüfung der Aktivkohlequalität bedingen für den Anwendungsfall angepasste Voruntersuchungen. Die Bestimmung von Adsorptionsisothermen anhand von Schüttelversuchen (gemäß DVGW W 239 (2011) oder CEFIC (1986)) und der Einsatz von Schnellfilterversuchen (engl.: Rapid Small-Scale Column Tests, kurz: RSSCT) zur Prognose von Durchbruchkurven können in einem Bruchteil der Untersuchungszeit von halb- oder großtechnischen Untersuchungen durchgeführt werden. Aussagen zur Leistungsfähigkeit von Aktivkohlen lassen sich aus dem kleinen Maßstab (engl.: Small Scale, kurz: SC) auf den großen Maßstab (engl.: Large Scale, kurz: LC) übertragen (Crittenden et al., 1986; Crittenden et al., 1987). Für die Maßstabsverkleinerung stehen zwei Auslegungsvarianten zur Verfügung, basierend auf den Modellvorstellungen einer konstanten Porendiffusion oder nicht-konstanten Porendiffusion (Crittenden et al., 2012). Das Modell mit konstanter Porendiffusion beruht auf der Annahme, dass die Poren- und Oberflächendiffusion bei der Veränderung des Partikeldurchmessers (d) konstant bleiben (Crittenden et al., 1986). Entsprechend der Modellannahmen ergibt sich folgende Beziehung:

$$\frac{EBCT_{SC}}{EBCT_{LC}} = \left[\frac{d_{SC}}{d_{LC}} \right]^2 \quad (1)$$

Durch die Anpassung des Korndurchmessers ändern sich die strukturellen Eigenschaften (wie Porenvolumen, -radienverteilung und Oberflächenstruktur) nicht signifikant (Patni et al., 2008). Bei dem Modell mit proportionaler Porendiffusion wird davon ausgegangen, dass die Oberflächendiffusion geschwindigkeitslimitierend ist (Crittenden et al., 1987), woraus folgende Gleichung resultiert:

$$\frac{EBCT_{SC}}{EBCT_{LC}} = \frac{d_{SC}}{d_{LC}} \quad (2)$$

Unter der Annahme einer linearen Variation des Diffusionskoeffizienten mit dem Korndurchmesser, resultiert eine längere Versuchszeit im Vergleich zur Modellvorstellung mit

konstanter Porendiffusion. Beide Modellvorstellungen konnten in diversen Untersuchungen (Corwin et al., 2011; Freihardt et al., 2017; Summers et al., 2013; Zietzschmann et al., 2018) die Übertragbarkeit der RSSCT-Ergebnisse zum Verhalten von Spurenstoffdurchbrüchen in großtechnischen GAK-Filtern aufzeigen. Ein schematischer Versuchsaufbau kann Letterman (1999) entnommen werden. Aufgrund der kurzen Untersuchungsdauer sind Einflüsse der biologischen Aktivität und Schwankungen in der Abwasserzusammensetzung und/ oder -konzentration nicht abbildbar (Crittenden et al., 1991). Zur Charakterisierung des Einflusses der biologischen Prozesse auf der Aktivkohleoberfläche sind halb- oder großtechnische Untersuchungen über einen längeren Untersuchungszeitraum notwendig.

2.4.6 Biologische Prozesse in Aktivkohlefiltern

Mit fortschreitender Betriebszeit nimmt die Adsorptionskapazität ab. Adsorbierte organische Substanzen sowie die im Kläranlagenablauf vorliegenden organischen Substanzen und Nährstoffe führen zum Aufbau eines Biofilms auf der Aktivkohleoberfläche (Çeçen et al., 2011; Sbardella et al., 2018). In der Praxis finden durch die Abundanz von Mikroorganismen, Milieubedingungen sowie Substratverfügbarkeit biologische Prozesse in GAK-Filtern statt, die eine Verlängerung der Filterstandzeit erzielen (Reungoat et al., 2012; Reungoat et al., 2011; Scholz et al., 1997). Die Leistungsfähigkeit von Biofiltern (in der Trinkwasseraufbereitung) ist abhängig von Kontaktzeit, Aufwuchsfläche, Temperatur, Biomassekonzentration, Verfügbarkeit von O₂ für Mikroorganismen und Störung des biologischen Systems durch Rückspülungen (Huck et al., 2008). Das System aus Adsorption und biologischem Abbau in GAK-Filtern wird als biologisch wirksame granuliert Aktivkohle (bGAK) bezeichnet. Zurückgehaltenes (biologisches) Material begünstigt den Aufbau des Biofilms (Sbardella et al., 2018), der aus einer Vielzahl von verschiedenen Arten von Mikroorganismen besteht (Liao et al., 2015). Biologische Aktivität in Filtern liegt vor, sofern Substanzen nach bereits erfolgtem Durchbruch langfristig wieder entfernt werden können. Bedingt durch die Entwicklung des Biofilms während der adsorptiven Beladung der Aktivkohle ist eine Quantifizierung des biologischen Abbaus nur eingeschränkt möglich (Simpson, 2008).

Die raue, poröse Struktur der Aktivkohle bietet langsam wachsenden Mikroorganismen eine optimale Aufwuchsfläche sowie Schutz vor Scherkräften für die Zellanhaftung (Korotta-Gamage et al., 2017). Die Entwicklung des Biofilms auf der Aktivkohle erfolgt schneller als auf nicht porösen Aufwuchsmaterialien, wie beispielsweise Sand oder Anthrazit (Korotta-Gamage et al., 2017; LeChevallier et al., 1988; Liu et al., 2001). Miele (2010) zeigte für Mehrschichtfilter, dass nach einer Einfahrphase von etwa 2 Monaten eine Entfernung von biologisch verfügbaren organischen (Spuren)Stoffen erfolgt. Der Aktivkohletyp nimmt Einfluss auf die Abbauprozesse. Thermisch aktivierte GAK weist ein höheres Potential für den biologischen Abbau durch die größere O₂-Affinität auf. O₂ wird durch Chemisorption an die Poren gebunden und führt zu einer Veränderung der chemischen Oberflächeneigenschaften der GAK (Yapsakli et al., 2010). Es wird davon ausgegangen, dass der O₂ an der Aktivkohleoberfläche zu einer katalytischen Reaktion führt, infolge dessen nicht biologisch abbaubare Substanzen in biologisch verfügbare Substanzen umgewandelt werden (Korotta-Gamage et al., 2017; Uhl, 2000). Chemisch aktivierte Kohle zeigt eine bessere Desorptionsfähigkeit als thermisch aktivierte GAK (Yapsakli et al., 2010).

Adsorbierte Substanzen dienen als Grundlage für die Entwicklung des Biofilms (Stewart et al., 1990). Die Adhäsion von Mikroorganismen an GAK wird durch verschiedene Wechselwirkungen hervorgerufen, die sich positiv oder negativ auf die Ansiedlung an der

Oberfläche auswirken. Die maßgeblich beteiligten Mechanismen sind bisher nicht vollständig identifiziert (Korotta-Gamage et al., 2017). Zu Beginn der Besiedlung werden wenige Mikroorganismen adhäsiv an die Oberfläche gebunden, ein Großteil wird ausgetragen (Servais et al., 1994). Die Mikroorganismen produzieren extrazelluläre polymere Substanzen (EPS), die die Aggregation von Zellen zu Flocken und Biofilm unterstützen sowie eine Stabilisierung der Biofilmstruktur hervorrufen (Flemming et al., 2001; Garrett et al., 2008; Korotta-Gamage et al., 2017; Laspidou et al., 2002). Nach Blenkinsopp et al. (1991) und Li et al. (2016) kommen der EPS hierbei wesentliche Funktionen zu: 1. Barriere für toxische Substanzen (wie Biozide) und Schutz vor Penetration oder Diffusion; 2. Absonderung von Exoenzymen, die in das Korninnere der Aktivkohle diffundieren und zur Reaktion mit adsorbierten Substanzen führen (Korotta-Gamage et al., 2017). Der biologische Abbau wird ohne Eindringen der Mikroorganismen (> 200 nm) in das Korninnere (Makroporen > 50 nm; 2 nm $<$ Mesoporen < 50 nm) der Aktivkohle intensiviert (Klimenko et al., 2003; Xiaojian et al., 1991).

Die mikrobiologische Gemeinschaft profitiert durch den Austausch und die Bereitstellung von Metaboliten oder Zellyse voneinander (Blenkinsopp et al., 1991; Schwarzenbach et al., 2003). Nach der Aufnahme von Substanzen in den Biofilm erfolgt der (Teil)Abbau oder/ und Transport der Metabolite nicht abbaubarer Produkte durch Diffusion in die Poren der GAK (Simpson, 2008). Der biologische Abbau führt zu einem Konzentrationsgradienten, der zur Antriebskraft des Transports wird (Çeçen et al., 2011). Sobald die Konzentration in der flüssigen Phase oder an der äußeren Oberfläche abnimmt, können die Adsorptive durch den Biofilm zurück diffundieren (Sontheimer et al., 1988). Teilweise abgebaute Substanzen sind erneut verfügbar und werden biologisch zersetzt (Simpson, 2008). Die in Abbildung 11 schematisch dargestellten Phasen des Aufbaus eines Biofilms dauern Wochen bis Monate (Lazarova et al., 1995), wobei die Biofilmaktivität in der Induktionsphase nachweisbar ist (Sbardella et al., 2018). In der Induktionsphase überwiegen adsorptive Prozesse (Flemming, 1991; Terry et al., 2018), während sich der Biofilm ausbildet (Servais et al., 1994; Simpson, 2008).

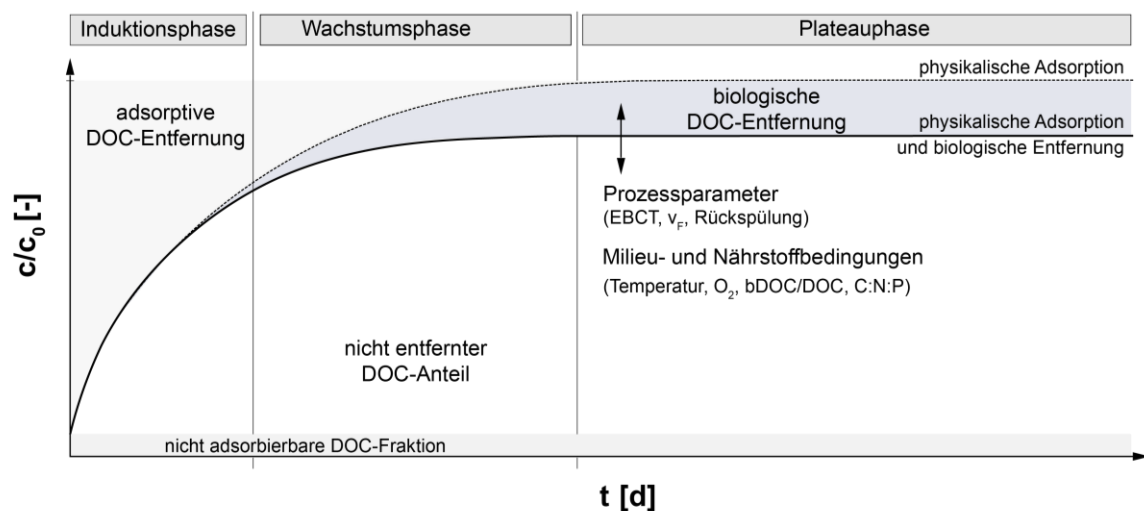


Abbildung 11: Schematische Darstellung der idealisierten DOC-Durchbruchskurve eines biologisch wirksamen Aktivkohlefilters inklusive potentieller Einflussfaktoren modifiziert nach Simpson (2008), Carlson et al. (1994), Flemming (1991) und Hubele (1985)

Die Adsorptionskapazität nimmt mit zunehmender Betriebszeit ab, wobei der biologische Abbau organischer Substanzen zunimmt. In der Wachstumsphase laufen beide Prozesse parallel ab, bis sich die Plateau-Phase einstellt (Flemming, 1991; Simpson, 2008). Der Substrattransport stellt anschließend den limitierenden Faktor für das Biofilmwachstum dar. Die Betriebsbedingungen

sowie die Nährstoffverfügbarkeit bestimmen zudem maßgeblich das Wachstum (Basu et al., 2016). Durch die zyklische betriebsbedingte Rückspülung stellt sich eine gleichmäßige Biofilmdicke ein (Korotta-Gamage et al., 2017). Biofilme erreichen eine systembedingte Dicke, die durch Neubildung und Ablösung in der Plateau-Phase resultiert (Flemming, 1991). Die Untersuchungen von Liao et al. (2015) zeigen, dass die Rückspülung (in GAK-Filtern zur Trinkwasseraufbereitung) zu einem Abtrag des Biofilms führt, wobei eine Regeneration nach zwei Tagen erfolgt. Die Kontrolle des Biofilmwachstums ist durch regelmäßige Rückspülung zu erreichen, sodass eine gleichmäßige Biofilmdicke erzielt und Verstopfungen vermieden werden können (Korotta-Gamage et al., 2017; Scholz et al., 1997).

Die EPS füllt auch Hohlräume in dem GAK-Filterbett aus (Lauderdale et al., 2012) und bedingt die Notwendigkeit der Rückspülung. Infolge erhöhter Feststoffkonzentrationen im Zulauf zur GAK ist mit keiner Minderung der Spurenstoffentfernung durch adsorptive Prozesse zu rechnen (Benstöm, Nahrstedt, et al., 2017), jedoch mit einer vermehrten Rückspülung der Filter und somit geringerem Biomassewachstum respektive organischer Masse im Filterbett. Durch eine weitestgehende Feststoffentfernung vor GAK-Filtern wird das Rückspülintervall und somit der Austrag von Biomasse minimiert (Meda, 2014; Miehe, 2010).

Die Adhäsion nimmt im Vergleich zum Wachstum von Mikroorganismen nur eine untergeordnete Rolle ein. Die Entkeimung des Zulaufs ist im Vergleich zur Nährstoffzufuhr nicht wirkungsvoll für die Kontrolle eines Biofilmsystems (Flemming, 1991). Das Zusammenspiel aus Milieu- und Nährstoffbedingungen, Aktivität der Mikroorganismen sowie den Eigenschaften der organischen (Spuren)Stoffe in Kombination mit dem Beladungszustand der Aktivkohle bestimmt die Leistungsfähigkeit. Die biologische Entfernung von adsorbierten Substanzen und der daraus resultierenden Wiederherstellung von Adsorptionskapazität wird als Bioregeneration bezeichnet (Aktaş et al., 2007). Durch die Symbiose von Aktivkohle und Biofilm erfolgt die Substratversorgung aus der flüssigen Phase sowie durch die Oberfläche des Adsorbens, womit (bei ausreichender Biofilmdicke) eine Erhöhung der Biofilmoberfläche erzielt wird (Herzberg et al., 2005). Abbildung 12 stellt das Zusammenspiel der wesentlichen Einflussfaktoren des biologischen adsorptiven Systems schematisch dar.

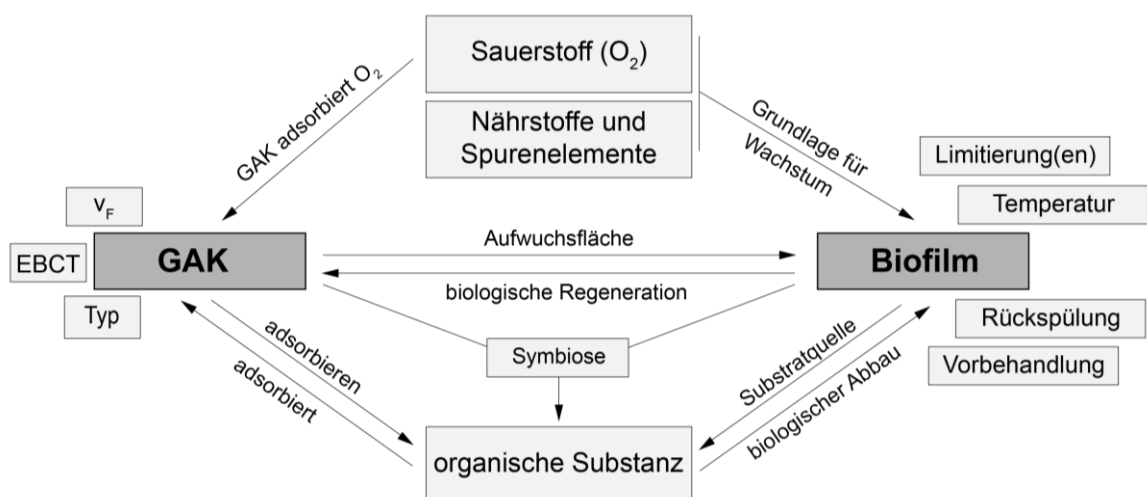


Abbildung 12: Interaktion zwischen granulierter Aktivkohle (GAK) und Biofilm inklusive potentieller Einflussfaktoren modifiziert nach Jin et al. (2013) und Korotta-Gamage et al. (2017)

Biologische Prozesse sind durch die geringen Stoffkonzentrationen geschwindigkeitslimitiert, die Konzentrationspolarisation von Substanzen auf der Oberfläche des Adsorbens führt zur

Überwindung der minimal notwendigen Stoffkonzentration oder durch die signifikant höhere Kontaktzeit zur Beschleunigung des Prozesses (Cornel, 1991). Eine Vielzahl von Spurenstoffen sind nur unter aeroben Bedingungen abbaubar (Joss et al., 2006). Die Verfügbarkeit von O₂ nimmt daher maßgeblich Einfluss auf den Metabolismus von aeroben Mikroorganismen (Korotta-Gamage et al., 2017; Schwarzenbach et al., 2003). Die Oxidation von organischen Substanzen sowie die endogene Atmung der Mikroorganismen führen zur O₂-Abnahme in GAK-Filtern. Reungoat et al. (2011) konnten eine O₂-Abnahme durch die biologische Aktivität über die GAK-Schüttung feststellen. Hohe O₂-Konzentrationen (> 8 mg/l) führen zu einer hohen Biofilmmaktivität und korrelieren mit der Entfernung von DOC (Scholz et al., 1997). Je nach Biofilmdicke weisen O₂-Konzentrationen unterhalb von 2 – 3 mg/l einen limitierenden Faktor auf den biologischen Abbau aus (Meda, 2014).

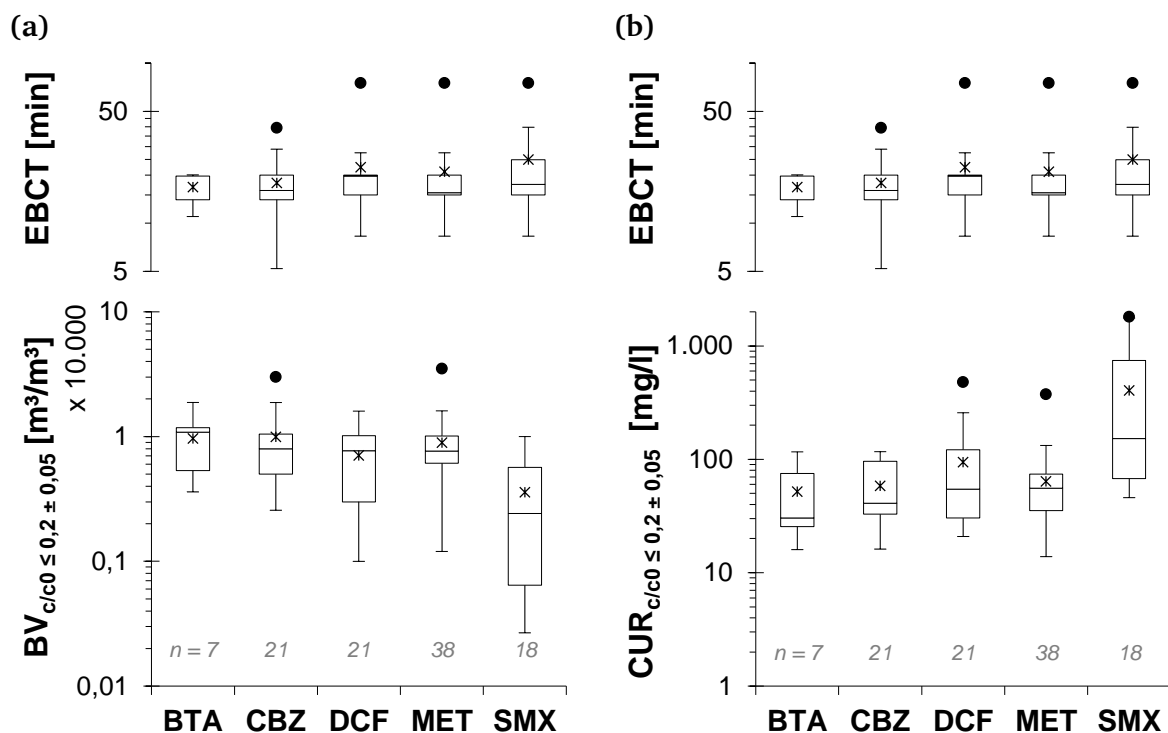
Heterotrophe Mikroorganismen benötigen grundsätzlich Substrat, Nährstoffe und Spurenelemente, vor allem Stickstoff und Phosphor in einem Verhältnis von 100:10:1 (C:N:P) (Korotta-Gamage et al., 2017; Sang et al., 2003; Sathasivan et al., 1997). Für eine stabile Entfernung von organischen Substanzen sind Nährstofflimitierungen zu vermeiden. Chu et al. (2005) konnten zeigen, dass die Bildung von Biofilm erst ab einer NH₄-N-Konzentration > 0,5 mg/l oder/ und sRP-Konzentration > 0,01 mg/l erfolgt, wobei Phosphor den limitierenden Faktor darstellt. Durch die Akkumulation von Phosphor im Biofilm oder in den Zellen werden (kurze) Limitierungen überbrückt (Korotta-Gamage et al., 2017). Miehe (2010) konnte in Raumfiltern bei Konzentrationen (NH₄-N + NO₂-N) > 0,5 mg/l eine Verringerung der Spurenstoffentfernung bedingt durch die O₂-Limitierung beobachten, wobei noch weitere O₂-zehrende Prozesse vorlagen. Der O₂-Bedarf durch die Nitrifikation liegt bei 4,33 mg O₂/mg NH₄-N respektive 1,14 mg O₂/mg NO₂-N (Bitton, 2005). Neben NH₄-N und NO₂-N führt eine höhere Belastung von biologisch leicht abbaubaren organischen Verbindungen (BSB₅: 10 – 20 mg O₂/l) zu einem vermehrten O₂-Bedarf (in Sandfiltern) (Göbel et al., 2007) und steht somit in direkter Konkurrenz mit der Spurenstoffentfernung.

Einen wesentlichen Einfluss in GAK-Filtern hat (trotz niedriger Temperaturen) die stattfindende Ammoniumoxidation (Sontheimer et al., 1985). Bei einer Temperatur von 5 °C verlangsamt sich der Metabolismus von Organismen stark, sodass mit einer Abnahme in der Entfernung von Substanzen einhergeht (Basu et al., 2016). Saisonale Temperaturschwankungen führen somit zu Schwankungen in der biologischen Entfernung von organischen Substanzen (Selbes et al., 2016; Terry et al., 2018). Systemspezifische Parameter sind neben den Milieubedingungen und der Verfügbarkeit von Substrat entscheidend. Eine höhere EBCT verbessert den Kontakt zwischen organischen Substanzen und der bGAK, wodurch das Potential der biologischen Entfernung neben der Verbesserung der Adsorptionsprozesse steigt (Reungoat et al., 2011; Terry et al., 2018). Durch die Vielzahl von Einflussfaktoren des biologischen Abbaus von Spurenstoffen sind nur bedingt allgemeingültige Aussagen möglich (Jekel et al., 2013).

Die Mikroorganismendichte im Biofilm fördert den Abbau von Substanzen, die durch die biologische Stufe der kommunalen Kläranlage nur schwer oder nicht biologisch abbaubar waren (Çeçen et al., 2011; Reungoat et al., 2011). Basierend auf Langzeituntersuchungen konnten Sbardella et al. (2018) zeigen, dass eine Steigerung des Abbaus von mäßig bis schlecht abbaubaren Spurenstoffen (bei Bezafibrat etwa 25 % und Sulfamethoxazol etwa 32 %) gegenüber nicht biologischen Filtern vorliegt. Spurenstoffe, die zuvor eine Persistenz gegenüber (konventionellen) biologischen Prozessen aufwiesen (Joss et al., 2006; Siegrist et al., 2012), werden durch bGAK-Filter entfernt (Rattier et al., 2012; Sbardella et al., 2018).

2.4.7 Vergleich von Aktivkohlefiltern zur Spurenstoffentfernung

In den letzten Jahren sind umfangreiche Untersuchungen zur Entfernung von Spurenstoffen aus kommunalem Abwasser durchgeführt worden. Nachfolgend wird auf den (Leistungs)Vergleich verschiedener GAK-Einzeladsorber zur Spurenstoffentfernung aus biologisch behandeltem Abwasser mit und ohne Vorbehandlung zur Feststoffentfernung eingegangen. Die Grundlage für den Vergleich bietet die Zusammenstellung in Tabelle 17 (im Anhang) basierend auf den Daten nach Fundneider, Herrling, et al. (2018), wobei nur halb- und großtechnische Anlagen mit einem Zulauf von mindestens 0,5 m³/d berücksichtigt wurden. Der Schwerpunkt der Zusammenstellung liegt auf der EBCT ((5) 8 – 60 (75) min), v_F ((1,5) 2 – 10 (14) m/h), DOC₀ (5,5 – 15 (17) mg/l) sowie BV respektive CUR bis zur Erreichung des Qualitätsziels $c/c_0 \leq 0,2$. Abbildung 13 stellt den Aktivkohlebedarf anhand (a) des BV sowie (b) CUR für ausgewählte Spurenstoffe nach UVEK (2016) dar, die in einer Vielzahl der betrachteten Studien analysiert wurden, bis zur Erreichung des Abbruchkriteriums.



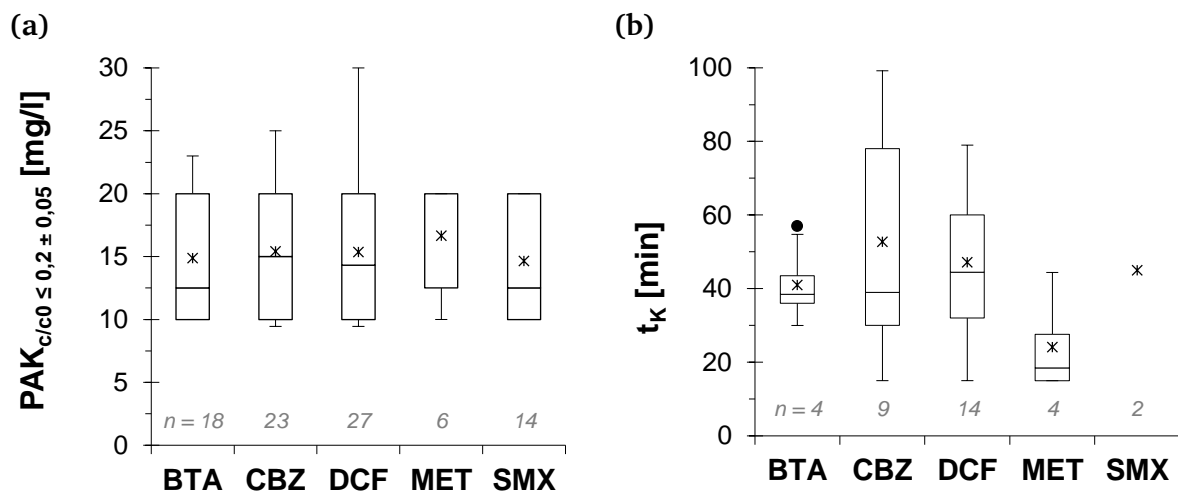
Datenbasis: Altmann, Rehfeld, et al. (2016), Merkel et al. (2015), Benstöm et al. (2014), Bornemann et al. (2012), Knopp, Yang, et al. (2016), Benstöm, Nahrstedt, et al. (2017), Böhler et al. (2013), Piron et al. (2007), Jekel, Altmann, et al. (2016), Fahlenkamp et al. (2008), Nowotny (2008), Kazner et al. (2012), Nahrstedt et al. (2011), Menkveld et al. (2009), Dekker et al. (2013), Van Betuw et al. (2010)

Abbildung 13: Vergleich der (a) durchgesetzten Bettvolumen (BV) sowie (b) benötigten Menge an granulierter Aktivkohle (CUR) zur Einhaltung einer normierten Ablaufkonzentration (c/c_0) von $0,2 \pm 0,05$ für ausgewählte Spurenstoffe (BTA: Benzotriazol; CBZ: Carbamazepin; DCF: Diclofenac; MET: Metoprolol; SMX: Sulfamethoxazol) unter Berücksichtigung der Leerbettkontaktzeit (EBCT) der GAK-Filter [modifizierte Auswertung basierend auf den Daten nach Fundneider, Herrling, et al. (2018), • entspricht Ausreißern]

Hierbei wird deutlich, dass spurenstoffunabhängig eine starke Streuung des Aktivkohlebedarfs zur Erreichung von $c/c_0 \leq 0,2$ vorliegt, die keinen direkten Zusammenhang mit der EBCT aufweist, vgl. Benstöm, Nahrstedt, et al. (2017). Die erreichten $BV_{c/c_0 \leq 0,2}$ liegen exemplarisch für Diclofenac (DCF) zwischen 1.000 – 16.000 m³/m³ und verdeutlichen die Streuung der verschiedenen Untersuchungsergebnisse. Die Minderung der Adsorptionskapazität wird maßgeblich durch DOC₀ sowie durch die DOC-Fraktion beeinflusst, vgl. Zietzschmann, Worch, et al. (2014), Benstöm (2017). Das Spülintervall von GAK-Filtern mit Vorbehandlungsstufe (zur

Feststoffentfernung) weist mit etwa 7 (44) d (Benstöm, 2017; Knopp, Yang, et al., 2016; Merkel et al., 2015) im Vergleich zu ohne Vorbehandlung < 1 d (Kårelid et al., 2017; Knopp, Yang, et al., 2016) deutliche Unterschiede auf. Dies beeinflusst maßgeblich die Ausbildung und Aktivität des Biofilms auf der Aktivkohleoberfläche, vgl. Meda (2014). Die Vorbehandlung stellt somit einen weiteren Einflussfaktor dar.

Der Vergleich mit der bedarfsorientierten und flexiblen Dosierung von PAK in Abbildung 14, die in die bestehende Kläranlage integriert (simultan in das Belebungsbecken) oder nachgeschaltet (durch Zugabe in ein Kontaktbecken respektive in den Filterüberstau einer Filtration) erfolgt (Metzger, 2010) zeigt, dass ein um Faktor (2) 3–5 geringerer Aktivkohlebedarf für $c/c_0 \leq 0,2$ vorliegt. Die Kontaktzeit liegt jedoch um Faktor 2–4 höher als bei GAK, trotz des kleineren Korndurchmessers. Durch die Rückführung des PAK-Schlamm-Wassergemisches wird die Verweilzeit im System von der Aufenthaltszeit des Abwassers entkoppelt und die Ausnutzung der Adsorptionskapazität gesteigert. Zudem ist die Adsorptionsgeschwindigkeit bedingt durch die Partikelgröße $< 50 \mu\text{m}$ schneller als bei GAK. Der Verbrauch von PAK ist, aus der Konkurrenzadsorption resultierend, bei der simultanen Zugabe in die Belebungs- etwa um Faktor 2–4 höher als bei nachgeschalteten Verfahrensvarianten (Obrecht et al., 2015; Zwickenpflug et al., 2010).



Datenbasis: Böhler et al. (2009), Zwickenpflug et al. (2009), Böhler et al. (2013), Metzger et al. (2012), Abegglen et al. (2009), Metzger et al. (2014), Schwenter et al. (2013), Rößler et al. (2016), Kovalova et al. (2013), Metzger (2010), Abegglen et al. (2012), Bornemann et al. (2012), Mousel et al. (2015), Vogel et al. (2014), Meinel et al. (2014), Löwenberg et al. (2016), Rölle et al. (2011), Jekel, Altmann, et al. (2016)

Abbildung 14: Vergleich der (a) benötigten Menge an Pulveraktivkohle (PAK) zur Einhaltung einer normierten Ablaufkonzentration (c/c_0) von $0,2 \pm 0,05$ für ausgewählte Spurenstoffe (BTA: Benzotriazol; CBZ: Carbamazepin; DCF: Diclofenac; MET: Metoprolol; SMX: Sulfamethoxazol) sowie (b) der Kontaktzeit (t_k) ohne Berücksichtigung der hydraulischen Verweilzeit im Gesamtsystem bei Einsatz von PAK [modifizierte Auswertung basierend auf den Daten nach Fundneider, Herrling, et al. (2018), • entspricht Ausreißern]

Der Vergleich basiert auf Einzeladsorbern und berücksichtigt somit nicht die verbesserte Ausnutzung der Adsorptionskapazität durch die Parallelschaltung, vgl. Bornemann et al. (2015), Benstöm (2017). Eine Aussage zur Hintergrundbelastung basierend auf dem DOC sowie dessen Fraktionierung (siehe Benstöm (2017)) und dem $\text{SAK}_{254\text{nm}}$ (siehe Bitterwolf et al. (2017)) ist auf der Datengrundlage in den betrachteten Studien nicht möglich. Der Energiebedarf der Verfahren zur Spurenstoffentfernung ist verfahrensspezifisch und von den lokalen Gegebenheiten sowie den legislativen Vorgaben abhängig, sodass ein Vergleich erschwert ist, vgl. Mousel et al. (2017) und Rizzo et al. (2019). Der Energiebedarf für die Filtration über GAK liegt nach Mousel et al. (2017) bei etwa $0,01 \text{ kWh}_{\text{el}}/\text{m}^3$ behandeltem Abwasser und im Vergleich zu PAK um Faktor 2 respektive zur Ozonung um Faktor 6 geringer.

3 Material und Methoden

3.1 Untersuchungen im halb- und großtechnischen Maßstab

Die halb- und großtechnischen Untersuchungen wurden auf der Kläranlage des Abwasserverbands Langen/ Egelsbach/ Erzhausen durchgeführt, die mit einer Ausbaugröße von 75.000 EW zur Größenklasse 4 gehört. Die mechanische Vorbehandlung ist mit Grob- und Feinrechen, belüftetem Sand- und Fettfang sowie einer Vorklärung ausgestattet. Zur Einhaltung der verschärften Anforderungen an die Phosphorablaufwerte von 0,4 mg/l in der 2-h-Mischprobe respektive qualifizierten Stichprobe ist seit dem 1. Juli 2019 der Einsatz einer Zwei-Punkt-Fällung notwendig. Für die chemische Phosphorentfernung wird Eisen-III-Chlorid verwendet. Die biologische Stickstoffelimination erfolgt in drei parallel betriebenen Belebungsbecken mit vorgeschalteter Denitrifikation. Zur Trennung des Schlamm-Wassergemisches werden zwei Nachklärbecken eingesetzt. Die Kläranlage betreibt weiterhin eine MF (0,1 μ m) mit Ablauf der Nachklärung zur Bereitstellung von Brauchwasser. Im Zuge der verschärften Phosphor-Anforderungen sowie der damit verbundenen Anlagenertüchtigung wurde das Mittelbauwerk angepasst, mit dem Ziel eines verminderten Feststoffaustrags im hydraulischen Lastfall. Die anfallenden Primär- und Sekundärschlämme werden in einer anaeroben Stabilisierung vorbehandelt und anschließend thermisch verwertet.

Der Betrieb der nachgeschalteten Filtrations- und Adsorptionsverfahren erfolgte mit einem Teilstrom (etwa 30 – 35 m³/h) des Kläranlagenablaufs in einer witterungsgeschützten Versuchshalle. Die Untersuchungen zur weitestgehenden Phosphor- und Feststoffentfernung wurden mit einer TF (Mecana Umwelttechnik GmbH) sowie MF beziehungsweise UF (Pall Corporation) durchgeführt. Der Betrieb der TF und membranbasierten Filtrationsverfahren erfolgte parallel, mit und ohne vorgeschaltete Fällmittelzugabe und anschließender Flockungsstufe. Der Ablauf der Filtrationsverfahren diente in den Untersuchungen der Aktivkohlefiltration als Zulauf. Abbildung 15 stellt den Versuchsaufbau inklusive der Probenahmestellen sowie der Filtermaterialien schematisch dar.

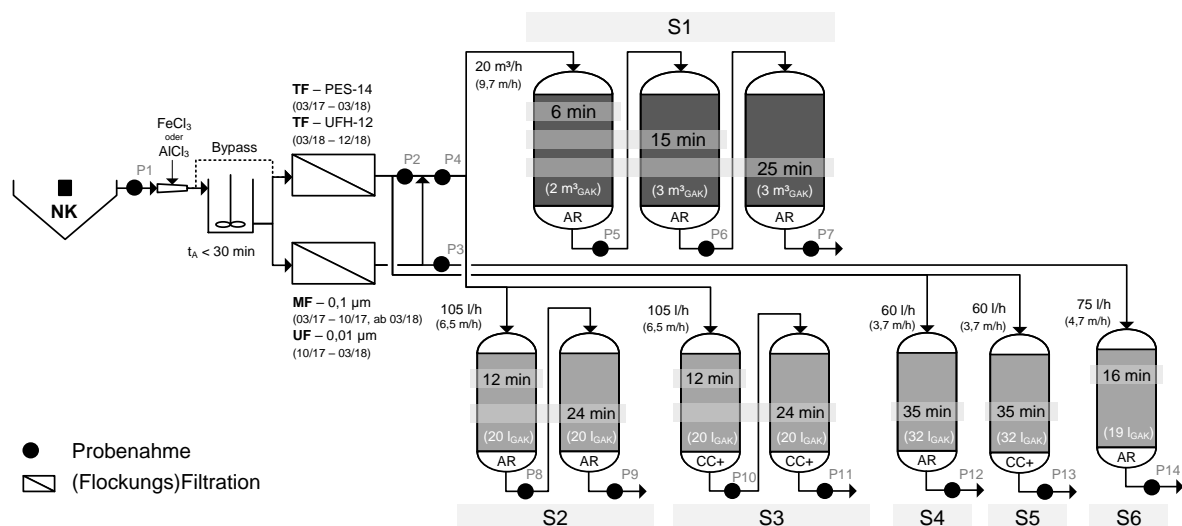


Abbildung 15: Versuchsaufbau – weitestgehende Phosphorentfernung und Feststoffabscheidung mittels Tuchfiltration (TF; Mikrofaser Polstoff PES-14 und Ultrafaser Polstoff UFH-12) und Membranfiltration (MF: Mikrofiltration; UF: Ultrafiltration) sowie Aktivkohlefiltration zur Spurenstoffentfernung mittels großtechnischer (S1) und halbtechnischer (S2 – S6) Anlagen sowie zwei verschiedenen Aktivkohlen (Hydraffin AR (AR) und Hydraffin CC plus (CC+)) modifiziert nach Fundneider, Matthies, et al. (2019)

Der nicht behandelte Anteil des Kläranlagenablaufs wurde über die Überläufe der Zu- und Ablaufbehälter in die Belebungsstufe der Kläranlage zurückgeführt. Nachfolgend wird auf die einzelnen Verfahrensstufen näher eingegangen.

3.1.1 Fällungs- und Flockungsstufe

Der Teilstrom des Kläranlagenablaufs passierte einen Inline-Mischer zur Zugabe des Fällmittels mit nachgeschalteter Flockungsstufe ($V = 15 \text{ m}^3$; $t_A = 20 - 30 \text{ min}$). Die Erfassung des Zulaufvolumenstroms wurde mittels eines magnetisch-induktiven Durchflussmessers (Promag, Endress+Hauser AG (E+H)) vor der Fällmittelzugabe vorgenommen. Während der Untersuchungen zur Direktflockung erfolgte eine Umfahrung der Flockungsstufe über einen Bypass, sodass die TF direkt nach der Zugabe von Fällmittel ($t_R < 1 \text{ min}$) beschickt wurde. Die Zugabe erfolgte mittels Magnetdosierpumpe (Beta BT4, ProMinent) aus einem Intermediate Bulk Container ($V = 1 \text{ m}^3$) in Abhängigkeit der sRP-Ablaufkonzentration der Nachklärung sowie der zuvor durchgeführten Jar-Tests (siehe Abschnitt 3.2.1). Als Fällmittel wurden Eisen-III-Chlorid (FeCl_3) und Aluminium-III-Chlorid (AlCl_3) von Stockmeier Chemie GmbH & Co KG (Bielefeld) verwendet. Die Spezifikationen sind Tabelle 11 zu entnehmen. Infolge des geringen Zulaufvolumenstroms ($< 1 - 12 \text{ l/h}$) bei der Dosierung wurden die Fällmittel mit membranfiltriertem Ablauf ($0,1 \mu\text{m}$) um etwa Faktor 10 verdünnt. Für jede Charge wurde der pH-Wert sowie die Me^{3+} -Konzentration nach DIN EN ISO 17294-2 (2017) durch Eurofins Umwelt West GmbH analysiert. Die Me^{3+} -Konzentration diente neben dem Fällmitteldurchfluss (erfasst durch Promag, E+H) als Grundlage für die Berechnung des spezifischen Fällmittelbedarfs. Der Flockungsbehälter war mit einem Getrieberührwerk (Turbo-Misch- und Rühranlagen GmbH & Co. KG) und Schrägblattrührer ($d = 900 \text{ mm}$) ausgestattet, sodass eine Leistungsdichte von $\leq 60 \text{ W/m}^3$ zur Ausbildung der Flocken und Ausschluss von Sedimentationsprozessen vorlag. Die Flockungsstufe agierte zudem als Zulaufspeicher für die verschiedenen Filtrationsverfahren mit dem Ziel vergleichbare Versuchsbedingungen zu gewährleisten.

3.1.2 Filtrationsverfahren

Die TF wurde hydrostatisch über den Zulaufspeicher beschickt, wobei eine Erfassung des Volumenstroms im Filterzulauf (Promag, E+H) und Spülwasserablauf (SITRANS MAGFLO, Siemens AG) erfolgte. Der Filter war als Trommelkonstruktion (TF4-S-L-A4) ausgeführt, die mit zwei Polstofftüchern bestückt wurde. Hierbei handelte es sich um Mikro- oder Ultrafaser Polstoffe, die sich unter anderem in der Faseroberfläche unterschieden, vgl. Tabelle 7.

Der Polstoff wurde während des Betriebs radial durchströmt und befand sich vollständig unterhalb der Wasseroberfläche in der Filterkammer. Infolge des Rückhaltes von Feststoffen auf der Filteroberfläche nimmt der hydraulische Widerstand während der Filtrationszeit zu und es kommt, entweder durch das Erreichen einer maximalen Wasserspiegeldifferenz (zwischen Roh- und Reinwasserspiegel von etwa 200 mm) oder die Überschreitung einer definierten Filtrationszeit ($t \leq 120 \text{ min}$), zum Auslösen der Filterreinigung ($t \leq 23 \text{ s}$). Bei der Rückspülung dreht sich die Filtertrommel langsam und der Polstoff wird über den Saugbalken bewegt. Der Saugbalken erzeugt einen strömungsinduzierten Unterdruck auf der Polstoffoberfläche, die Fasern werden infolge dessen entgegen der Filtrationsrichtung aufgerichtet und Ablagerungen entfernt, vgl. Grabbe (1998).

Während der Versuchsphase wurden zwei verschiedene Saugbalken eingesetzt, die sich hinsichtlich der Oberflächenstruktur unterschieden. Die Standardversion des Saugbalkens

verfügte über eine glatte Oberfläche, wohingegen die modifizierte Version mit Nuten zur Vergrößerung der effektiven Oberfläche versehen war. Der modifizierte Saugbalken wurde während der Betriebszeit des Polstoffs UFH-12 untersucht. Neben der Absaugung der Polstoffoberfläche erfolgte der Abzug ($t \leq 15$ s) von Bodenschlamm in der Trichterspitze. Das Schlammwasser wurde anschließend der biologischen Stufe der Kläranlage zugegeben.

Bei der Membranfiltration erfolgte der Einsatz von Hohlfasermodulen, die mittels Vorfilter ($300 \mu\text{m}$) vor Störstoffen geschützt wurden. Der Dead-End-Betrieb sowie die Spülung der Membranfiltration erfolgte wie bei der TF automatisiert, wobei alle 15 – 60 min (abhängig von der Versuchsphase) eine Luft-Permeat-Spülung zur Unterbrechung des Filtrationsbetriebs führte. Zudem wurde alle 7 – 16 d eine alkalisch/oxidative und saure Reinigung durchgeführt. Während des direkten Vergleichs der Filtrationsverfahren erfolgte eine gleichmäßige Volumenbeschickung von $10 - 15 \text{ m}^3/\text{h}$. Tabelle 7 zeigt die Charakteristika sowie Betriebseinstellungen der TF, MF und UF.

Tabelle 7: Charakteristika und Betriebsbedingungen der Filtrationsverfahren

Charakteristika		Tuchfiltration		Mikrofiltration	Ultrafiltration
		OptiFiber®	Mikrofaser	OptiFiber®	Ultrafaseri
		PES-14 ^(4, 6, 7)	UFH-12 ^(6, 8)	MF	UF
Zeitraum	[mm/yy]	03/17 – 03/18	03/18 – 12/18	03/17 – 10/17 ⁽¹⁰⁾	10/17 – 03/18
Laufzeit	[d]	412	273	231	157
Typ		Trommelfilter		Hohlfasermodule	
Vorfilter (Strainer)	[µm]	-	-	300	300
Nominale Porengröße	[µm]	-	-	0,1	0,01
Molecular weight cut-off	[kDa]	-	-	-	150
Filtrationsoberfläche	[m²/Modul]	4	4	50	60
Faseroberfläche	[m²/m²]	~ 200	~ 1.250	-	-
Modulanzahl	[-]	1	1	5	4
Volumenstrom	[m³/h]	~ 10 – 20	~ 10 – 30	~ 12	~ 12/ 15
Flux	[l/(m²·h)]	~ 2.500 – 5.000	~ 2.500 – 7.500	~ 48	~ 50 – 62,5
Filtergeschwindigkeit	[m/h]	~ (1,2) 2,5 – 5	~ (2,2) 2,5 – 7,0	~ 0,048	~ 0,05 – 0,0625
Filtermaterial		Polyester ⁽⁵⁾	Polyester (80 %), Polyamid (20 %) ⁽⁵⁾	Polyvinylidenfluorid	
Spülmedium		kein externes Spülwasser		Luft und Permeat	
Spülintervall	[min]	~ (5) 15 - 120 ⁽³⁾		15/ 30/ 45/ 60 ⁽⁹⁾	15/ 30/ 45 ⁽⁹⁾
Reinigungsintervall	[d]	-		~ (7) 10 ⁽¹⁾	~ (7) 12 ⁽¹⁾
				~ 14 ⁽²⁾	~ 16 ⁽²⁾
Reinigungschemikalien		-		NaOH, NaOCl, C ₆ H ₈ O ₇	
Spülzeit	[min]	Rückspülung während des Filtrationsbetriebs (~ 23 s)		1. 60 (alkalisch/oxidativ: pH ~ 12; T ~ 40 °C) 2. 30 / 60 (Filtrationsphase) 3. 60 (sauer: pH ~ 2; T ~ 30 °C)	
(1)	Filtrationsbetrieb mit Fällmittelzugabe				
(2)	Filtrationsbetrieb ohne Fällmittelzugabe				
(3)	abhängig von der Feststoffflächenbelastung und Flockungszeit				
(4)	Untersuchung einer Modifikation von PES-14 (PES-14-DW) im Zeitraum zwischen 02/18 – 03/18				
(5)	Polstoffgewebe; Rückengewebe 54 % Polyester und 46 % Polypropylen				
(6)	Einsatz zwei verschiedener Saugbalken: Betrieb von PES-14 und UFH-12 mit Standardmodell sowie UFH-12 mit Modifikation des Saugbalkens ab 05/18				
(7)	Durchmesser etwa 7,4 µm; Gesamtdicke bei aufgerichtetem Polstoff 14 mm ± 5 %				
(8)	Durchmesser etwa 4,6 µm Polyester und etwa 2,5 µm Polyamid; Gesamtdicke bei aufgerichtetem Polstoff 12 mm ± 5 %				
(9)	Dauer der Luft-Permeat-Spülung etwa 160 s				
(10)	Nutzung der MF (Brauchwasseraufbereitung der Kläranlage zuvor untersuchten Membranmodulen) von 03/18 – 11/19 als Zulauf der Filtersäule S2 - S6				

3.1.3 Aktivkohlefiltration

Aufbau und Betrieb

Der Ablauf der Filtrationsverfahren diente den großtechnischen (S1) und halbtechnischen (S2 – S6) GAK-Filtern als Zulauf. Die Beschickung der Filter erfolgte aus den Ablaufbehältern ($V = 10 \text{ m}^3$) sowie einem Mischbehälter ($V = 15 \text{ m}^3$) der Filtrationsverfahren. Abbildung 15 ist die Verfahrensanordnung der GAK-Filter zu entnehmen. Tabelle 8 stellt die Charakteristika und Betriebseinstellung der Aktivkohlefilter dar.

Tabelle 8: Charakteristika und Betriebseinstellung der Aktivkohlefilter

Parameter		S1	S2	S3	S4	S5	S6
Aktivkohletyp		AR	AR	CC+	AR	CC+	AR
Vorbehandlung		TF+MF UF ⁽¹⁾	TF+MF UF ⁽¹⁾	TF+MF UF ⁽¹⁾	TF ⁽²⁾	TF ⁽²⁾	MF UF ⁽¹⁾
Betriebstage	[d]	652	974	974	729	729	281 ⁽²⁾ 441 ⁽³⁾
Zeitraum	[mm/yy]	03/17 – 12/18	03/17 – 11/19	03/17 – 11/19	11/17 – 11/19	11/17 – 11/19	11/17 – 11/19
EBCT	[min]	6,4 ± 0,4 16,3 ± 1,1 26,1 ± 1,7	12,1 ± 0,9 24,2 ± 1,8	11,9 ± 0,7 23,8 ± 1,3	33,2 ± 3,1	33,0 ± 2,4	15,9 ± 2,6 ⁽⁴⁾ 41,1 ± 45,4 ⁽⁵⁾
v_F	[m/h]	9,3 ± 0,5	6,3 ± 0,4	6,4 ± 0,4	3,7 ± 0,3	3,7 ± 0,2	4,6 ± 0,4 ⁽⁴⁾ 2,0 ± 0,5 ⁽⁵⁾
V_{GAK}	[m ³]	2 5 8	0,020 0,040	0,020 0,040	0,032	0,033	0,019
h_F	[m]	1 1,5 1,5	1,27 2,54	1,27 2,54	2,01	2,03	1,20
A_R	[m ²]	2	0,016	0,016	0,016	0,016	0,016
BV_{max}	[-]	142.808 57.123 35.065	114.457 57.229	115.738 57.869	31.474	31.671	25.636 17.706 (43.342)
(1) TF+MF UF: 03/17 – 03/18 danach TF: 03/18 – 12/18 (siehe Tabelle 7) und anschließend MF: 01/19 – 11/19 (Brauchwasseraufbereitung, siehe Tabelle 7)							
(2) TF: 03/17 – 12/18 danach MF 01/19 – 11/19 (Brauchwasseraufbereitung, siehe Tabelle 7)							
(3) MF UF: 03/17 – 03/18 danach MF 01/19 – 11/19 (Brauchwasseraufbereitung, siehe Tabelle 7)							
(4) Betriebsphase 1 – konstante EBCT							
(5) Betriebsphase 2 – Variation sowie Erhöhung der EBCT							
AR	Hydraffin AR						
CC+	Hydraffin CC plus						

Im Vergleich zu S1 (Druckfilter, Donau Carbon) verfügten die halbtechnischen Filter (Acrylglas) mit einer Gesamthöhe von 1,96 m (S2, S3, S6) und 3,30 m (S4, S5) und einem Innendurchmesser von 0,143 m über eine etwa 0,155 m starke Kiesstützschicht mit drei Fraktionen (1. Schicht: 6 – 8 mm (0,05 m), 2. Schicht: 4 – 6 mm (0,05 m) und 3. Schicht: 2 – 4 mm (0,055 m)) oberhalb von jeweils 3 Filterdüsen (Schlitzweite 0,2 mm, KSH). Ein schematischer Aufbau der Filter ist in Abbildung 75 (im Anhang) dargestellt. Alle Filter wurden als Druckfilter abwärts durchströmt betrieben und unterschieden sich in der eingesetzten Aktivkohle, v_F , EBCT sowie in der Vorbehandlungsstufe. Prinzipiell wurden drei verschiedene Zulaufqualitäten infolge der Beschickung der Filter mit dem Ablauf der TF oder MF/UF sowie einer Kombination aus TF und MF/UF, untersucht. Die Filter S4 – S6 wurden zeitversetzt zu S1 – S3 in Betrieb genommen, vgl. Tabelle 8. Die Beschickung erfolgte mit einer Kreiselpumpe (KSB) für S1, Exzentrerschneckenpumpen (Allweiler AG) für S2 – S5 und mit einer Tauchpumpe (PENTAIR U6K E/2, JUNG PUMPEN GmbH) für S6. Bis auf die Filter S2 und S3 (frequenzgesteuerte Zulaufpumpen) wurde der Zulaufvolumenstrom manuell mittels

Kugelventil eingestellt. Die Erfassung aller Zulaufvolumenströme erfolgte mittels magnetisch-induktiven Durchflussmessern (S1: Promag, E+H; S2 – S6: Sitrans MAGFLO, Siemens AG). Für die Aufnahme der Rückspülwassermenge wurden für S2 – S6 Durchflussmesser (Sitrans MAGFLO, Siemens AG) und für S1 ein analoger Wasserzähler (Kübler) verwendet. Zur Betriebsüberwachung erfolgte die Aufzeichnung des Drucks mittels Sensoren (Cerabar, E+H). Alle anfallenden Messwerte wurden für S1 sowie die vorgeschalteten Filtrationsverfahren an die speicherprogrammierbare Steuerung der Kläranlage übermittelt, wohingegen für S2 – S6 zwei Datenlogger (Memoprah, E+H) eingesetzt wurden.

Spülung

Die Spülung der halb- und großtechnischen Filter erfolgte manuell mit einer Kombination aus Luft und Brauchwasser (der Kläranlage) oder Ablauf der TF. Der Ablauf des Spülprogramms ist Tabelle 9 zu entnehmen und war identisch für alle Filter. Das Spülprogramm startete bedarfsorientiert entsprechend der Überschreitung des Grenzkriteriums. Zur Gewährleistung der $\Delta h_F > 10 - 20$ (30) % wurden die Spülgeschwindigkeiten entsprechend angepasst. In den großtechnischen Filtern konnte die Brauchwasserspülung, limitiert durch die Rohleitungsdimension, nur mit verminderter Spülgeschwindigkeit durchgeführt werden. Die Auswertung der Spülhäufigkeit und -dauer ist Tabelle 23 im Anhang zu entnehmen. Zur Bereitstellung der Druckluft erfolgte der Einsatz eines Druckluftkompressors (PO 8 L, BOGE).

Tabelle 9: Spülprogramm der Aktivkohlefilter im halb- und großtechnischen Maßstab

#	Phase	S1	S2 – S6
	Kriterium für Spülung: Druckanstieg bis zur Überschreitung des Grenzkriteriums	max. 2,6 bar	max. 200 – 300 mbar
1	Ende des Filtrationsbetriebs <ul style="list-style-type: none"> • Ausschalten der Zulaufbeschickung • Verschluss des Zu- und Ablaufventils • Öffnung des Spülwasserablaufs • Absenken des Filterüberstands 		
2	Auflockerung des Filterbetts mit Druckluft	t: 5 – 10 (15) min $v_{RS,Luft}$: 10 – 20 m/h	t: 5 min $v_{RS,Luft}$: 50 – 70 m/h
3	Unterstützung der Luftspülung mit Brauchwasserspülung	t: 5 – 15 (20) min $v_{RS,Luft}$: 7 – 25 m/h $v_{RS,BW}$: 1 – 4 m/h Δh_F : 10 – 15 (20) %	t: 5 – 10 min $v_{RS,Luft}$: 50 – 70 m/h $v_{RS,BW}$: 10 – 20 m/h Δh_F : 20 – 30 %
4	Spülung des Filterbetts mit Brauchwasser ohne Luft (Klarwasserspülung)	t: 15 – 30 min $v_{RS,BW}$: 1 – 4 m/h Δh_F : 5 – 15 %	t: 10 – 20 min $v_{RS,BW}$: < 10 – 20 m/h Δh_F : 10 – 20 %
5	Ende des Spülprogramms und Start des Filtrationsbetriebs <ul style="list-style-type: none"> • Verschluss des Spülwasserablaufs • Öffnung des Zu- und Ablaufventils • Start der Zulaufbeschickung • Entlüftung der Filter 		

Die Dauer der Spülung orientierte sich an der Resttrübung im Filterüberlauf und variierte entsprechend des Biomassewachstums. Das anfallende Spülwasser wurde für die Filter S2 – S6 gesammelt und auf (organischen) Trockensubstanzgehalt sowie fakultativ-pathogene Bakterien und Keime untersucht. Die Beprobung von S1 erfolgte anhand einer Mischprobe bestehend aus

Stichproben, die im Abstand von 5 min aus dem Spülwasserablauf entnommen wurden. Das Spülwasser aus allen Filtern wurde der biologischen Stufe der Kläranlage zugeführt.

Aktivkohlen

Die verwendeten Aktivkohlen (Donau Carbon) in den halb- und großtechnischen Filtern entstammen der gleichen Produktionscharge. In S1, S2, S4 und S6 wurde Hydriffin AR eingesetzt, wohingegen in S3 und S5 der Einsatz von Hydriffin CC plus erfolgte. Beide Aktivkohlen unterschieden sich im Ausgangsmaterial sowie der Porenradienverteilung, vgl. Tabelle 10.

Tabelle 10: Charakteristika der untersuchten Aktivkohlen

#		Hydriffin AR ⁽¹⁾		Hydriffin CC plus ⁽¹⁾
Abkürzung		AR (F)	AR (R)	CC+ (F)
Rohstoff		Mischkohle		Kokosnussschalen
Typ		Frischkohle	Reaktivat	Frischkohle
Körnung	[mesh]	8 x 40	8 x 40	8 x 30
Mittlerer Korndurchmesser	[mm]	1,45		1,53
Wirksamer Korndurchmesser	[mm]	1,3		1,38
Wassergehalt	[%]	2,28 ± 0,45 ⁽³⁾		1,18 ± 0,08 ⁽³⁾
		(< 5)		(< 5)
Aschegehalt	[%]	16,32 ± 1,40 ⁽³⁾		7,92 ± 0,88 ⁽³⁾
		(< 15)		(< 7,3)
pH-Wert	[-]	8,2 ⁽⁴⁾		10,4 ⁽⁴⁾
Jodadsorption	[mg/g]	780 ⁽²⁾		1.133 ⁽²⁾
		(759)	(727)	(1055)
Nitrobenzolzahl	[mg/l]	50,7 ⁽²⁾		26,6 ⁽²⁾
		(42)	(42)	(20)
BET-Oberfläche	[m ² /g]	867	845	1.134
Schüttdichte	[kg/m ³]	400	400	480
Totales Porenvolumen	[cm ³ /g]	0,766	0,738	0,803
Mikroporen	[cm ³ /g]	0,321	0,301	0,440
Mesoporen	[cm ³ /g]	0,270	0,262	0,135
Makroporen	[cm ³ /g]	0,174	0,174	0,228
d _{Pore,Ø}	[nm]	3,5	3,5	2,8
Filtersäule		S1, S2, S4, S6		S3, S5

(1) Nitrobenzolzahl, BET-Oberfläche und Porenvolumen (Mikro- Meso- und Makroporen) wurden für verwendete Aktivkohlecharge durch Hersteller analysiert. Weitere Charakteristika sind DC (2016a) und DC (2016b) entnommen.

(2) DVGW W 239 (A) (2011) und ANSI/AWWA B600-96 (1996)

(3) DIN EN 12902 (2005b), n = 10

(4) CEFIC (1986), n = 4

(5) Mittlerer Porendurchmesser der Aktivkohle nach Aschermann et al. (2019) als Verhältnis des totalen Porenvolumens und der BET-Oberfläche unter Annahme von zylinderförmigen Poren

Die Anlieferung der Aktivkohlen erfolgte in den verwendeten Druckfiltern sowie für S2 – S6 abgepackt in Säcken. Vor der Befüllung in den halbtechnischen Filter wurde die Aktivkohle über 2 d mit Trinkwasser benetzt und anschließend von der nicht benetzbaren Fraktion getrennt. Der Einbau der GAK erfolgte für S2 – S6 im nassen Zustand unter Vorlage eines Wasserpollsters am Filterboden zum Schutz der Filter sowie Aktivkohle. S1 wurde über 2 d mit Bauchwasser der Kläranlage benetzt. Die Entnahme der nicht benetzbaren Fraktionen fand mit der ersten Filterspülung statt.

3.2 Untersuchungen im Labormaßstab

Neben Fällungs- und Flockungsversuchen zur Bestimmung des spezifischen Fällmittelbedarfs als Grundlage für die Dosierung im großtechnischen Maßstab wurden Versuche zur Charakterisierung der Biomasse aus Aktivkohlefiltern sowie Quantifizierung der biologischen Aktivität im Labormaßstab durchgeführt. Weiterhin erfolgte die Durchführung von Schnellfilterversuchen sowie die Aufnahme von Adsorptionsisothermen zur Validierung und Übertragung der Ergebnisse aus dem großtechnischen Maßstab.

3.2.1 Fällungs- und Flockungsversuche

Zur Untersuchung verschiedener Fällmittel sowie des Einflusses der Ausgangs- und Zielkonzentrationen von sRP wurden Jar-Tests mittels Flocculator (SW6, Stuart) durchgeführt. Als Testmedium diente der Kläranlagenablauf oder Brauchwasser der Kläranlage. Die Durchführung der Versuche erfolgte bei Raumtemperatur nach DVGW W 218 (1998). Das im Verhältnis 1:10 verdünnte Fällmittel wurde hierzu bei 250 U/min in ein 500 oder 1.000 ml gefülltes Becherglas (Duran, Schott) mit Testmedium zugegeben. Nach etwa 10 – 30 s wurde das mit Fällmittel versetzte Testmedium für 15 – 20 min bei 50 U/min durchmischt. Der Überstand wurde nach einer etwa 20-minütigen Sedimentationsphase filtriert (0,45 µm, Polyethersulfon, VWR) und analysiert. Eine Zusammenstellung der verwendeten Fällmittel sowie deren Eigenschaften ist Tabelle 11 zu entnehmen. Die Untersuchungen der Wirksubstanz wurde äquivalent zu den großtechnischen Untersuchungen nach DIN EN ISO 17294-2 (2017) durch Eurofins Umwelt West GmbH durchgeführt.

Tabelle 11: Übersicht der eingesetzten Fällmittel in den Laborversuchen und im großtechnischen Maßstab

Fällmittel	Wirksubstanz ⁽¹⁾		Dichte ⁽²⁾	pH-Wert ⁽²⁾		Vertrieb/ Hersteller
	[g Fe/l]	[g Al/l]	[g/cm³]	[-]		
FeCl ₃	200,0 ⁽³⁾	< 0,1	1,45	< 1	(< 1,5) ⁽⁴⁾	Stockmeier Chemie GmbH & Co KG
AlCl ₃	< 0,1	81,5 ⁽³⁾	1,3	2,5	(< 3,5) ⁽⁴⁾	Stockmeier Chemie GmbH & Co KG
PACl	-	130,0	1,35	< 1	(< 3,5) ⁽⁴⁾	Ekochem Deutschland GmbH
Nanofloc ⁽⁵⁾	102,0	-	1,2	1	(< 1,5) ⁽⁴⁾	VTA Austria GmbH
Ferraclar ⁽⁶⁾	35,8	58,3	1,25	< 2	(< 2,5) ⁽⁴⁾	Feralco Deutschland GmbH
(1)	Analysiert durch Eurofins Umwelt West GmbH nach DIN EN ISO 17294-2 (2017)					
(2)	Herstellerangaben					
(3)	Mittelwert basierend auf n = 4 (FeCl ₃) und n = 2 (AlCl ₃)					
(4)	Fällmittelverdünnung um Faktor 1:10 mit vollentsalztem Wasser (Labor) oder Brauchwasser (Großtechnik)					
(5)	Eisen(II)-chlorid					
(6)	Aluminium-Eisen-Chlorid					

3.2.2 Charakterisierung und Quantifizierung von Biomasse aus Aktivkohlefiltern

Quantifizierung von Biomasse auf der Aktivkohleoberfläche

Für die Bestimmung des Biomassegehalts auf Aktivkohlen erfolgte die gleichmäßige Entnahme des Filtermaterials über h_F in der Plateauphase. Die Probe wurde anschließend im Labor in einen 100 ml Mischzylinder mit Normschliff (Hirschmann EM Techcolor) gefüllt, sodass etwa 60 ml feuchte Aktivkohle für die Bestimmung herangezogen werden konnten. Neben der volumetrischen erfolgte zudem eine gravimetrische Quantifizierung mittels Präzisionswaage (CP124S, Sartorius AG). Der Messzylinder wurde anschließend mit 40 ml MilliQ-Wasser (Academic Millipore, Merck) aufgefüllt und mittels Glasstopfen verschlossen. Die Ablösung der

Biomasse erfolgte durch Schwenken des Messzylinders (10-mal), sodass die mechanische Beanspruchung nicht zur Abrasion der GAK führte. Nach einer Sedimentationsphase von etwa 10 – 20 s wurde der Überstand (ohne GAK) in ein für die Bestimmung des Trocken- (TR) und Glührückstands (GR) präpariertes Becherglas (V = 500 ml, Duran Schott) überführt. Der Vorgang wurde 10-mal wiederholt, sodass der Überstand keine signifikante Trübung mehr aufwies. Von der mit 400 ml MilliQ-Wasser gespülte Aktivkohle wurde der TR bei 150 °C sowie 200 °C nach DIN EN 12915-2 (2009a) bestimmt. Parallel dazu erfolgte die Bestimmung von TR (bei 105 °C und 200 °C) im Trockenschrank (Heraeus Instruments) und GR (bei 550 °C sowie 650 °C) im Muffelofen (N11, Naber) der extrahierten Biomasse im Becherglas. Ausgehend von der analysierten (organischen) Masse sowie dem Trockengewicht von 60 ml GAK ist die Angabe des spezifischen Biomassegehalts pro Gewichts- oder Volumeneinheit (im feuchten oder getrockneten Zustand) möglich. Zur Berechnung des spezifischen Biomassegehalts wurde eine Dreifachbestimmung herangezogen.

Batchtests zur Quantifizierung des Abbaupotentials von Biomasse aus Aktivkohlefiltern

Das Abbaupotential der Biomasse ohne Kontakt mit Trägermaterial sowie des biologisch abbaubaren DOC im Zulauf der Aktivkohlefilter erfolgte mittels aerober und anoxischer Abbauprobversuche. Die Biomasse (Inokulum) wurde aus dem Spülwasser der Filter extrahiert, gesiebt (200 μ m, Retsch), wiederholt mit Trinkwasser oder Testmedium gespült und auf > 5 g oTS/l eingedickt. Bei Bedarf erfolgte die Lagerung des Inokulums bei 4 °C im Kühlschrank (Liebherr) oder bei 20 °C im Thermoschrank (Liebherr). Die Bestimmung des biologisch abbaubaren DOC erfolgte in Anlehnung an DIN EN ISO 9888 (1999). Als Testmedium wurde filtrierter (0,2 μ m Polycarbonat-Filter, Whatman) Kläranlagenablauf oder Ablauf der Filtrationsverfahren verwendet und anschließend in thermisch (bei 200 °C über 24 h) vorbehandelte 1.000 ml Flaschen (Duran, Schott) gefüllt. Dem Testmedium wurden 0,01 – 0,02 ml/l konzentriertes Inokulum zugegeben und für (5) 7 d bei 20 °C (dunkel) im Thermoschrank mittels Magnetplatte (Variomag Multipoint 6, Thermo Scientific) kontinuierlich durchmischt. Anschließend erfolgte die Analyse von oTS des Inokulums zur Normierung des abgebauten DOC auf die oTS-Konzentration. Zur Gewährleistung eines aeroben Milieus (> 6,5 mg O₂/l) wurde das Testmedium zu Beginn mit O₂ aus der Luft angereichert und bedingt durch eine Öffnung im Deckel der Glasflasche über die Versuchsdauer mit O₂ versorgt. Die Masse der Glasflasche inklusive Testmedium, Inokulum und Magnetrührfisch wurde vor und nach der Untersuchung mittels Präzisionswaage (LP620P, Sartorius) gravimetrisch bestimmt, um potentiellen Verlust von Flüssigkeit durch Verdunstung zu berücksichtigen. In den Untersuchungen unter anoxischem Milieu (< 0,1 mg O₂/l) wurde der gelöste O₂ im Testmedium mittels Argon/CO₂-Gemisch (95 % Argon und 5 % CO₂, Air Liquide) ausgetrieben. Vor Beginn und am Ende der Versuche wurde jeweils unabhängig vom Milieu der pH-Wert (SenTix 950, WTW), die O₂-Konzentration (FDO 925, WTW) und Temperatur mittels Multi 9620 IDS (WTW) bestimmt.

3.2.3 Aufnahme der Aktivkohleoberfläche

Zur Charakterisierung der Aktivkohleoberfläche vor und nach Einsatz in den halb- und großtechnischen Filtern wurde ein atmosphärisches Rasterelektronenmikroskop (EVO LS25, Zeiss; kurz: A-REM) verwendet. Die Aufnahmen erfolgten am Institut für Werkstoffe im Bauwesen (Technische Universität Darmstadt). Für die Analyse wurden die Proben mittels Gefriertrocknung (Martin Christ Gefriertrocknungsanlagen GmbH) oder bei 65 °C über 24 h im

Trockenschrank vorbehandelt. Die Aufnahmen im A-REM erfolgten mittels Everhart-Thornley-Detektor zwischen 10 Pa – 3.000 Pa bei 15.000 KV oder 20.000 KV.

3.2.4 Schnellfilterversuche

Neben den Untersuchungen im halb- und großtechnischen Maßstab wurden RSSCT mit Hydrarffin AR, Hydrarffin CC plus sowie AquaSorb 2000, AquaSorb 5000 und AquaSorb 6300 (Jacobi Carbon) durchgeführt. Die RSSCT dienen dem Vergleich von verschiedenen $EBCT_{sc}$ (4 – 16 s) sowie Aktivkohlen mit verschiedenen Porenradienverteilungen. Tabelle 10 und Tabelle 18 im Anhang sind die Charakteristika der eingesetzten Aktivkohlen zu entnehmen. Die Auslegung der RSSCT erfolgte mittels konstantem Diffusionsmodell (CD) angelehnt an Zietzschmann, Müller, et al. (2014), sodass das Verhältnis des Partikeldurchmessers im LC und SC bei etwa 10 lag und dementsprechend das $EBCT_{LC}/EBCT_{SL}$ -Verhältnis bei etwa 100. Die Aktivkohlen wurden zunächst bei 150 °C über 48 h getrocknet und anschließend durch Mahlen (Universalmühle M 20, IKA) und Siebung mittels Retsch VE 1000 bei unterschiedlicher Maschenweite (250 μm ; 200 μm ; 160 μm ; 125 μm ; 100 μm ; 80 μm ; 63 μm ; 45 μm) fraktioniert. Zur Verifizierung der Partikelgrößenverteilung erfolgte zudem eine Partikelgrößenanalyse mittels Malvern Mastersizer. Die Kornfraktion 100 – 125 μm wurde mit vollentsalztem Wasser über 48 h in 50 ml Falcon Tubes (VWR) benetzt und anschließend von dem nicht benetzbaren Anteil getrennt.

Der Aufbau in Abbildung 16 orientiert sich an dem Design von Corwin et al. (2010), Corwin et al. (2011), Bornemann et al. (2012), Summers et al. (2013), Zietzschmann et al. (2016), Jekel, Bauer, et al. (2016) und Freihardt et al. (2017). Hierzu wurden sechs Schichten bestehend aus Aktivkohle, Glaskugeln ($d = 1\text{ mm}$) und Glaswolle in eine Chromatographiesäule ($d_i = 19\text{ mm}$) mit Glasfritte gefüllt.

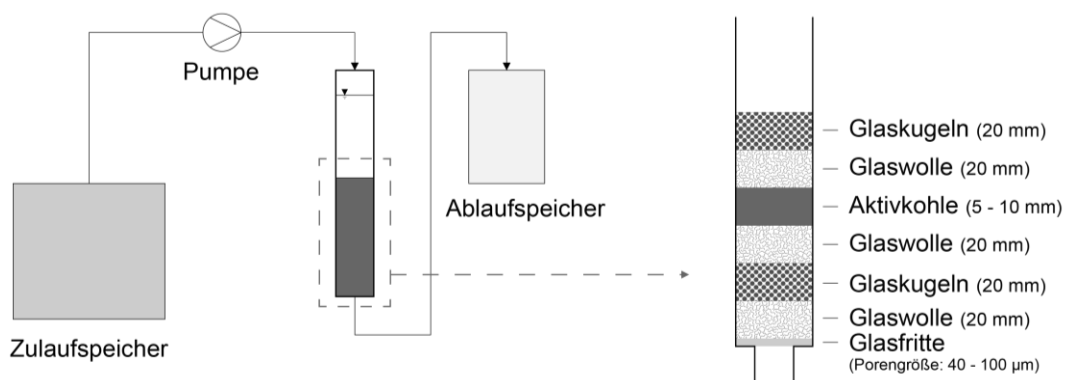


Abbildung 16: Schematischer Aufbau der Schnellfilterversuche

Die Begrenzung der Aktivkohleschicht durch Glaswolle diente zum Schutz vor Vermischung sowie dem Austrag von Aktivkohle. Die Beschickung der Schnellfilter erfolgte mit frequenzgesteuerten Peristaltikpumpen (Reglo ICC, ISMATEC) aus einem Vorlagetank ($V = 600\text{ l}$; PE). Als Testmedium wurde Ablauf der MF (0,1 μm) verwendet, sodass keine Beeinträchtigung der Versuche durch partikuläre Stoffe bestand. Der Ablauf jedes Schnellfilters wurde in einem Kanister ($V = 15\text{ l}$) gesammelt und zur Überprüfung des Volumenstroms herangezogen. Die Probenahme erfolgte mittels Glasflaschen analog zu den großtechnischen Untersuchungen, sodass eine skalierte Mischprobe über 25 – 39 min (in Abhängigkeit des Durchflusses) erstellt wurde. Nach jeder Probenahme erfolgte ebenfalls eine Gewichtsbestimmung (PFB 3000-2, Kern&Sohn GmbH) zur Durchflusskontrolle.

3.2.5 Adsorptionsisotherme und -analyse

Die Durchführung der Adsorptionsisothermen erfolgte mit Ablauf der MF ($0,1\ \mu\text{m}$) analog zu dem Vorgehen nach DVGW W 239 (A) (2011) und Zietzschmann et al. (2018). Für die Isothermen wurden Hydrarffin AR und Hydrarffin CC plus verwendet. Neben der Frischkohle Hydrarffin AR kam beladene GAK (nach 652 d) sowie das korrespondierende Reaktivat aus S1 zum Einsatz. Die Aktivkohlen wurden äquivalent zu dem Vorgehen der RSSCT gemahlen (Universalmühle M 20, IKA), fraktioniert (Retsch VE 1000) und bei $150\ ^\circ\text{C}$ getrocknet. Zur Erstellung der Stammsuspension ($\sim 3\ \text{g/l}$) wurde die Fraktion $< 45\ \mu\text{m}$, MilliQ-Wasser sowie eine Präzisionswaage (LP620P, Sartorius) verwendet. Die Benetzung und Entgasung wurde durch eine Ultraschallbehandlung (15 min) sowie einer Einwirkzeit von 24 h gewährleistet. Für die Isothermenpunkte wurden 200 ml (volumetrisch und gravimetrisch mittels Präzisionswaage) des Testmediums in 250 ml Enghalsflaschen mit PTFE-Dichtung aus Braunglas (VWR) gefüllt und nach der Zugabe mit unterschiedlichen Mengen an Stammsuspension ($3 - 150\ \text{mg/l}$, $n_{\min} \geq 10$) inklusive Blindprobe über 72 h bei $20\ ^\circ\text{C}$ und 20 U/min im Überkopfschüttler (Typ 3040, Gesellschaft für Labortechnik mbH) durchmischt. Die Zugabe der Stammsuspension erfolgte mittels Eppendorf Research plus und wurde zusätzlich gravimetrisch mittels Präzisionswaage erfasst. Im Anschluss erfolgte die Filtration der Testansätze mittels Membranfilter ($0,45\ \mu\text{m}$) sowie die Analyse von $\text{SAK}_{254\text{nm}}$ und DOC (siehe Abschnitt 3.3). Weiterhin wurde die TS-Konzentration der Stammsuspension vor und nach der Zugabe in die Testansätze ermittelt.

Basierend auf den Isothermen erfolgte eine Adsorptionsanalyse mit der Software AdsAna (Version 1.3, Worch (2008)) zur Ermittlung der Freundlich-Koeffizienten (K). Die DOC-Ausgangskonzentration und die Aktivkohledosis inklusive der korrespondierenden DOC-Konzentrationen ($n \geq 10$) wurden hierzu in AdsAna implementiert. Mit Hilfe der Software wurden die DOC-Konzentrationen mit den dazugehörigen $\text{SAK}_{254\text{nm}}$ -Werten korrigiert. Für die Bestimmung der Freundlich-Koeffizienten erfolgte eine systematische Variation der (vier) Koeffizienten (exklusive $K = 0$), wobei für den Freundlich-Exponenten (n) der Wert 0,25 angesetzt wurde. Hierzu verwendet AdsAna ein thermodynamisches Gemischadsorptionsmodell nach der IAS-Theorie (engl.: Ideal Adsorbed Solution Theory) basierend auf Sontheimer et al. (1988), das die Ermittlung von Gleichgewichtsdaten aus den DOC-Konzentrationen und Einzelisothermenparametern der Gemischkomponenten zulässt. Anschließend wird mit Hilfe eines mathematischen Suchverfahrens die DOC-Fraktionierung ermittelt, bis die gemessene Isotherme hinreichend genau beschrieben ist. Die Variation der K-Koeffizienten erfolgte bis zur Minimierung ($< 1\%$) der Abweichung zwischen der berechneten und gemessenen Isothermen. AdsAna liefert nach der Fehlerminimierung die (prozentualen) DOC-Anteile entsprechend den K-Koeffizienten zugeordnet. Das Vorgehen der Adsorptionsanalyse im Hinblick auf die Anzahl der K-Koeffizienten (Sontheimer et al., 1985), Größe von n -Exponenten orientiert sich an den Untersuchungen von Hobby (1995)¹, Benstöm (2017)², Zietzschmann, Worch, et al. (2014)³, Metzger (2010)⁴, Nowotny (2008)⁵.

¹ $n = 0,20$; K : 0; 1,5; 5; 18; 50; 150 ($\text{mg/g} \cdot (\text{l/mg})^{(1/n)}$); Matrix: Ablauf Nachklärung und bGAK

² $n = 0,25$; K : 0; 14; 43; 123 ($\text{mg/g} \cdot (\text{l/mg})^{(1/n)}$); Matrix: Ablauf Nachklärung

³ $n = 0,25$; K : 0; 40; 80; 160 ($\text{mg/g} \cdot (\text{l/mg})^{(1/n)}$); Matrix: Ablauf NK, Konzentrat Nanofiltration und Umkehrosiose

⁴ $n = 0,20$; K : 0; 2; 5; 16 ($\text{mg/g} \cdot (\text{l/mg})^{(1/n)}$) sowie 0; 20; 65; 105 ($\text{mg/g} \cdot (\text{l/mg})^{(1/n)}$); Matrix: Ablauf Nachklärung

⁵ $n = 0,34$; K : 0; 6; 12; 63 ($\text{mg/g} \cdot (\text{l/mg})^{(1/n)}$); Matrix: Ablauf Nachklärung und Membranbioreaktor

3.3 Probenahme und Analytik

3.3.1 Probenahme

Die Probenahme erfolgte im Zu- und Ablauf der Filtrationsverfahren als (volumenproportionale) 24-Stunden-Mischprobe (24-h-MP) in 5 l Glasflaschen (Duran®, Duran Group GmbH) durch automatische Probenehmer (P0: SP5 A, MAXX; P1, P4, P7: ASP Station 2000, E+H; P2: PP MOS, Edmund Bühler; P3: WS 316, WaterSam) und Dosierpumpen (ProMinent sowie ISMATEC für P5, P6, P8 – P14). Während der Probenahme wurden die Glasflaschen dunkel und kühl (im Probenehmer oder in der Kühlbox mit Kühlpacks) gelagert. Für die Bewertung der halb- und großtechnischen Anlagen sowie des Gesamtsystems (Kläranlage inklusive weitergehende Abwasserbehandlung, bezogen auf den Zulauf der Kläranlage) wurden neben 24-h-MP zudem Wochen-Mischproben (Wo-MP) herangezogen. Die Entnahme der 24-h-MP erfolgte 24/7 zwischen 7:30 – 9:00 Uhr.

Für die Erstellung der Wo-MP erfolgte täglich die Entnahme von 50 ml mittels Blaubrand Vollpipette (Duran) aus der 24-h-MP in eine 500 ml Glasflasche (Duran). Die Pipette wurde vor der Entnahme mit der Probe gespült. Zusätzlich zur Erfassung des 50 ml-Volumens erfolgte eine gravimetrische Bestimmung der Menge mittels Präzisionswaage (Typ PFB, Firma Kern & Sohn GmbH). Nach der Entnahme der Probe wurden die Pipette sowie die 5 l Glasflasche mit vollentsalztem Wasser zweimal gespült. Die Lagerung erfolgte dunkel bei 4 °C über die gesamte Probenahme. Für die Analyse der konventionellen Parameter wurden die Proben separat in Weithalsflaschen (LDPE, VWR) abgefüllt und direkt analysiert. Die Probenahmestellen (P_i), bis auf P0 (im Zulauf zur Vorklärung), sind der Abbildung 15 zu entnehmen.

Die Glasflaschen zur Spurenstoffprobenahme wurden in einer Industriespülmaschine (Professional G 7895, Miele) mit einem alkalischen und sauren Reinigungsmittel (neodischer® LaboClean FLA und neodischer® Z, Chemische Fabrik Dr. Weigert GmbH & Co. KG, Hamburg) sowie mit vollentsalztem Wasser gereinigt. Im Anschluss erfolgte die Spülung der Glasflaschen mit Aceton (Promochem Picograde für Rückstandsanalyse, LGC Standards GmbH) und anschließender thermischer Behandlung bei 200 °C (respektive Deckel bei 140 °C) für 24 h.

3.3.2 Anthropogene organische Spurenstoffe

Die Analyse der Spurenstoffe erfolgte mittels Ultra-Performance Liquid Chromatography tandem Mass Spectrometry (UPLC-MS/MS), mit und ohne Probenanreicherung, durch die Hochschule Fresenius (HSF) in Idstein nach Übereinstimmung mit DIN 38407-36 (2014) und DIN 38407-47 (2017). Der gekühlte Versand erfolgte in 100 ml Braunglasflaschen ohne weitere Probenvorbehandlung an HSF. Weiterhin wurden phasenweise Proben mittels High Performance Liquid Chromatography tandem Mass Spectrometry (HPLC-MS/MS) ohne Anreicherung durch die Bundesanstalt für Gewässerkunde (BfG) in Koblenz auf Spurenstoffe analysiert, siehe Methode nach Hermes et al. (2018). Die Proben wurden mittels Einzelspritze (5 ml, Injekt, B.Braun, Melsungen AG) durch Spritzenvorsatzfilter (0,45 µm, Polyethersulfon, VWR) filtriert und in 15 ml Zentrifugenröhrchen (VWR) entsprechend der Vorgaben der BfG versendet. Unter den Analyseparametern befanden sich insgesamt 103 Substanzen der Kategorie Humanarzneimittel, Metabolite und Industriechemikalien. Die analysierten Substanzen sind mit Abkürzung, CAS-Nummer, Bestimmungsgrenze und Laborzuordnung der Tabelle 20 und Tabelle 21 im Anhang zu entnehmen.

3.3.3 Flüssigkeitschromatographie-Kohlenstoffdetektion

Zur weiteren Charakterisierung des DOC erfolgte die Analyse mittels LC-OCD. Die Messungen wurden durch das Engler-Bunte-Institut, Teilinstitut Wasserchemie und Wassertechnologie am Karlsruher Institut für Technologie durchgeführt. Charakterisierung durch Größenausschluss-Chromatographie mit Online-UV (254 nm), Fluoreszenz (hier ex: 276 nm, em: 340 nm), Stickstoff- und organischer Kohlenstoffnachweis wurden nach Huber, Balz, Abert, et al. (2011), Huber et al. (1991) und Frimmel et al. (1999) durchgeführt. Eine Toyopearl TSK HW 50S Harzsäule (250 - 20 mm) wurde für die chromatographische Trennung eingesetzt.

Das Ausschluss- und Permeatvolumen der SEC Säule wurde mit Dextranblau ($2 \cdot 10^6$ g/mol, t_R : 28,8 min) und Methanol (32 g/mol, t_R : 69,1 min) bestimmt. Aufgrund der Tatsache, dass der DOC viele unbekannte organische Substanzen enthält, ist es nicht möglich, die Kalibrierung mit authentischen Molekülen durchzuführen (Fatoorehchi et al., 2018). Die Kalibrierung erfolgte mit Polyethylenglykolen (100.000 – 200 g/mol), Diethylenglykol (106 g/mol) und Ethylenglykol (62 g/mol), was zu mehreren nominalen Gewichtsanteilen im Bereich von $2 \cdot 10^6$ – 62 g/mol führt (t_R : 28,8 – 65,5 min), siehe Fatoorehchi et al. (2018). Als Elutionsmittel wurde ein Phosphatpuffer (1,5 g/l $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + 2,5 g/l KH_2PO_4), bei einer Flussrate von 1,1 ml/min und einem Injektionsvolumen von 1.000 μl verwendet.

Nach der Säule gelangt die Flüssigkeit in den UV-Detektor (Knauer S200, Berlin, Deutschland) und den Fluoreszenz-Detektor (Sykam, S3308). Anschließend wird die Flüssigkeit aufgetrennt, wobei der Hauptteil in den organischen Kohlenstoffdetektor (OCD, Graentzel Reaktor; Huber et al. (1994)) gelangt. Der Nebenfluss tritt in eine angepasste UV-Kapillarlampe (DONOX) und anschließend in einen zweiten UV-Detektor bei 220 nm (OND) ein. Hier wird der gelöste organische Stickstoff (DON) nach der Umwandlung aller Stickstoffverbindungen in Nitrat im DONOX-Reaktor gemessen. Hauptbestandteil der OCD ist der sogenannte Gräntzel-Dünnschichtreaktor (TFR). Der TFR ist ein zylindrischer Dünnschichtreaktor mit einem rotierenden Innenzylinder und einer Niederdruck-Quecksilberlampe in der Mitte, die zur Oxidation von gelösten organischen Kohlenstoffen zu CO_2 dient, das wiederum mit einem nichtdispersiven IR-Spektrometer quantifiziert wurde. Kaliumhydrogenphthalat-Standards dienten zur Kalibrierung des Gerätes. Im Regelfall wurden die Proben direkt oder nach der Verdünnung mit deionisiertem Wasser ohne weitere Behandlung in das System injiziert.

Mittels der Chromatogramme wird der DOC respektive $\text{SAK}_{254\text{nm}}$ entsprechend der t_R nach empirisch festgelegten Integrationsgrenzen in jeweilige Flächeneinheiten der für den Kläranlagenablauf chromatographisch verfügbaren Fraktionen (I – V) zuzüglich der hydrophoben Fraktion (hDOC) eingeteilt, siehe Abschnitt 2.1.2. Für die Analyse dienten 24-h-MP bei Trocken- sowie Regenwetterbedingungen, die nach der Entnahme mittels Einmalspritze (5 ml, Injekt, B.Braun, Melsungen AG) durch Spritzenvorsatzfilter (0,45 μm , Polyethersulfon, VWR) filtriert wurden. Die Lagerung erfolgte in 40 ml Zentrifugenröhrchen (VWR) bei 4 °C (dunkel) bis zum gekühlten Versand nach maximal 7 d entsprechend der Vorgaben des Analyselabors.

3.3.4 Konventionelle Parameter

Laboranalytik

Die 24-h-MP und Wo-MP wurden mittels Küvetten-Tests (Hach Lange GmbH) und UV/Vis-Spektralphotometer (DR 5000 Hach Lange GmbH) auf TP, gelöster Phosphor (sTP), sRP, chemischen Sauerstoffbedarf (CSB) sowie gelöster CSB (sCSB) untersucht. Zudem erfolgte die Bestimmung von Ammonium- ($\text{NH}_4\text{-N}$), Nitrat- ($\text{NO}_3\text{-N}$) und Nitrit-Stickstoff ($\text{NO}_2\text{-N}$) mittels Küvetten-Tests. Eine Auflistung der verwendeten Küvetten-Tests ist Tabelle 19 im Anhang zu entnehmen. Für die Analyse der gelösten Parameter wurden die Proben mittels Einzelspritze (5 ml, Injekt, B.Braun, Melsungen AG) durch eine $0,45\ \mu\text{m}$ Polyethersulfon Membran (VWR) filtriert. Weiterhin erfolgte die Analyse des DOC nach DIN EN 1484 (1997) mittels vario TOC cube (Elementar Analysensysteme GmbH) und $\text{SAK}_{254\text{nm}}$ nach DIN 38404-3 (2005) mittels UV/Vis-Spektralphotometer sowie 50 mm Quarzglasküvette (Hellma Analytics). Neben dem $\text{SAK}_{254\text{nm}}$ wurde der spektrale Absorptionskoeffizient bei den Wellenlängen 550 nm (für die Trübungskorrektur nach DIN 38404-3 (2005)), 436 nm, 525 nm und 620 nm (zur Bestimmung der wahren Färbung nach DIN EN ISO 7887 (1994)) gemessen.

Zur Analyse von Phosphor im Spurenbereich wurde die Molybdänblau-Methode nach DIN EN ISO 6878 (2004) mit 50 mm Quarzglasküvette bei einer Wellenlänge von 880 nm angewendet. Als Basis für die Bestimmung diente eine Kalibriergerade mit 13 Punkten im Bereich von $5 - 400\ \mu\text{g/l}$. Zur Qualitätskontrolle wurde bei jeder Analysecharge eine Doppelbestimmung der Probe, die Bestimmung einer Standardlösung ($1,00\ \text{mg PO}_4\text{-P/l}$) sowie eines Blindwertes durchgeführt. Die Nomenklatur der verschiedenen Phosphorfraktionen, bestimmt nach DIN EN ISO 6878 (2004), wird nachfolgend kurz erläutert:

- gesamt Phosphor (TP): Molybdänblau-Methode nach Salpetersäure-Schwefelsäure-Aufschluss bei $100\ ^\circ\text{C}$ (für 60 min) oder $120\ ^\circ\text{C}$ (für 30 min) aus homogenisierter Probe
- gesamt gelöster Phosphor (sTP): Molybdänblau-Methode nach Salpetersäure-Schwefelsäure-Aufschluss bei $100\ ^\circ\text{C}$ (für 60 min) oder $120\ ^\circ\text{C}$ (für 30 min) aus membranfiltrierter ($0,45\ \mu\text{m}$) Probe
- gelöster reaktiver Phosphor (sRP): Molybdänblau-Methode aus membranfiltrierter ($0,45\ \mu\text{m}$) Probe
- gelöster nicht reaktiver Phosphor (sNRP): rechnerisch ermittelt aus der Differenz zwischen sTP und sRP
- partikulärer Phosphor (pTP): rechnerisch ermittelt aus der Differenz zwischen TP und sTP

Die Bestimmung des pH-Werts, der Temperatur und Säurekapazität ($K_{\text{S}4,3}$) erfolgte durch den Routine Potentiometric Titrator (TIM845, Radiometer Analytical), wohingegen für die Messung der Leitfähigkeit (LF) ein Multimeter (HQ 40d, Hach) mit LF-Sonde verwendet wurde. Zur Erfassung der AFS $< 2\ \text{mg/l}$ musste die Methode nach DIN 38409-2 (1987) aufgrund der unzureichenden Sensitivität zur Bestimmung von Konzentrationen im Hinblick auf das Probevolumen ($> 1,5\ \text{l}$) sowie das Trockengewicht ($< 20\ \text{mg/Filter}$ erfasst mittels Präzisionswaage (R160P, Sartorius)) modifiziert werden. Die Quantifizierung von AFS basierte auf dem Einsatz von $0,45\ \mu\text{m}$ Cellulose-Mischester-Membranfiltern (GE) und wurde durch die Bestimmung der Trübung (TB) mittels Turbidimeter (2100Q, Hach) ergänzt. Für die Aufnahme von O_2 -Profilen über die h_F wurde ein Multimeter (HQ 40d, Hach) mit O_2 -Sonde verwendet.

Onlineanalytik

Neben der Laboranalytik wurden verschiedene Online-Sonden zur Prozessüberwachung eingesetzt. Im Flockungsbehälter erfolgte die Messung des pH-Werts und der Temperatur (Orbisint CPS11D, E+H) sowie TB (SOLITAX, Hach Lange). Der Ablauf der TF wurde neben der TB (Turbimax CUS51D und CUS52D, E+H), LF (Indumax CLS50D, E+H) kontinuierlich auf die sRP-Konzentration (Liquiline System CA80PH, E+H) untersucht. Im Zu- und Ablauf der MF erfolgte ebenfalls eine kontinuierliche TB-Messung (ULTRATURB sc, Hach Lange). Zur Erfassung des $\text{SAK}_{254\text{nm}}$ wurden Sonden (Viomax CAS 51 D, E+H) mit zwei verschiedenen Spaltbreiten (8 und 40 mm) in den Abläufen von S1 sowie ab 12/18 im Zu- und Ablauf von S4 (40 mm) und Ablauf von S5 (8 mm) eingesetzt. Parallel erfolgte die Aufnahme der O_2 -Konzentration (Oxymax COS61D, E+H) im Zu- und Ablauf von S1 respektive von S4 und S5. Darüber hinaus wurde die LF (Indumax CLS50D, E+H) im Ablauf von S1 – S4 erfasst.

3.3.5 Mikroplastik, fakultativ-pathogene Bakterien sowie Resistenzgene

Die Probenahme für den Nachweis von Mikroplastik erfolgte durch eine Filterkaskade bestehend aus Kerzenfiltern (Wolftechnik Filtersysteme GmbH) abgestuft nach Porengrößen (1.000, 100 und 10 μm) im Zu- und Ablauf der Filtrationsverfahren. Das Probenvolumen wurde mittels Durchflussmessung (SITRANS MAGFLO, Siemens AG) erfasst und betrug bei der volumenproportionalen 2-h-Mischprobe etwa 2 – 3 m^3 . Die Entnahme des Feststoffkonzentrats auf den Kerzenfiltern erfolgte mittels vollentsalztem Wasser und Polysorbat 80 (Sigma-Aldrich) sowie einem Edelstahltrichter. Zur Lagerung wurde pro Größenfraktion eine 1 l oder 2 l Glasflasche (Duran Schott) verwendet. Im Labor erfolgte die Volumenreduzierung mittels Polycarbonat-Filter (5 μm , Whatman). Aus der Nassoxidation mit H_2O_2 (33 %ig, VWR) im Wasserbad bei 50 °C über 24 h resultierte die Minimierung der partikulär organisch gebundenen Stoffe. Zur erneuten Reduzierung des Volumens wurde die Probe mittels 5 μm Polycarbonat-Filter behandelt und anschließend bei 50 °C im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Überführung des Filterkuchens erfolgte im Anschluss in Aluminiumtiegel (Netzsch, $V = 30/40 \mu\text{l}$) zur Messung der Schmelzenthalpien zwischen 0 – 290 °C unter N_2 -Atmosphäre (Spülgas: 40 ml/min; Schutzgas: 60 ml/min) mit dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC 214 Polyma, Netzsch). Anhand von Reinstoffpartikeln aus verschiedenen Kunststoffen (Polyethylen (PE) niedriger Dichte (LD) und hoher Dichte (HD), Polypropylen (PP), Polyethylenterephthalat (PET)/ Polyester (PESt)) erfolgte die Ermittlung des Kunststoffgehaltes. Die Bestimmungsgrenzen lagen für PE-HD bei 10 μg /Tiegel, PE-LD und PP bei 20 μg /Tiegel sowie PET/PESt bei 50 μg /Tiegel. Die Angabe der Kunststoffkonzentration ergab sich aus der Normierung auf das Probenvolumen in Abhängigkeit der Größenfraktionierung der Filterkerzen.

Für die Bewertung der Belastung mit Keimen und Resistenzgenen im Ablauf der Kläranlage sowie des Rückhalts der Filtrationsverfahren wurden sechs fakultativ-pathogene Bakterien und 14 Antibiotikaresistenzgene basierend auf Stichproben herangezogen. Die Probenahme erfolgte im Zu- und Ablauf der Filtrationsstufen an dafür vorgesehenen Metallhähnen. Das Probenvolumen betrug etwa 4 l und wurde anschließend direkt mit 0,2 μm (Polycarbonat-Membran, Whatman) filtriert. Die Desinfektion der Filterapparatur wurde vor jeder Probe mittels Ethanol ($\geq 99,5$ % pH.Eur., reinst, Roth) durchgeführt. Die Messung der im Aufschluss extrahierten metagenomischen DNA erfolgte mittels qPCR durch das Karlsruher Institut für Technologie nach Hembach et al. (2017), wobei sich die Angabe der Abundanz auf die Normierung pro 100 ml Probenvolumen bezieht.

3.4 Datenaufbereitung, -auswertung und Begriffsdefinition

Der Begriff „Entfernung“ ist im Rahmen der Arbeit als Abnahme oder Reduzierung einer Konzentration beziehungsweise des Massenstroms, bedingt durch biologische, physikalische oder chemische Prozesse sowie Prozesskombinationen, aus der flüssigen Phase zu verstehen. Mit dem Begriff „Entfernung“ ist kein grundlegendes Verständnis zu den Prozessen verbunden, die zu einer Abnahme führen. Die Reduzierung der organischen Spurenstoffe wird in Aktivkohlefiltern durch biologische oder/ und adsorptive Prozesse gewährleistet, sodass nachfolgend der Begriff „Entfernung“ angewendet wird. Zur Ermittlung der Entfernung sind Systemgrenzen relevant, die die Effizienz des Verfahrens beeinflussen. Die Bewertung des Gesamtsystems, bestehend aus konventioneller Kläranlage und weitergehender Behandlungsstufe, erfolgt bezogen auf den Zulauf zur Vorklärung (P₀) und dem jeweiligen Verfahrensschritt (P_i) nach dem Ablauf der Nachklärung (siehe Abbildung 15). Für die Verfahrensbewertung wurden jeweils der korrespondierende Zu- und Ablauf verwendet, sodass beispielsweise die Bewertung der Aktivkohlefilter bezogen auf den Ablauf der Nachklärung erfolgte. Analyseergebnisse, die unterhalb der Bestimmungsgrenze (BG) im Zulauf vorlagen, wurden nicht berücksichtigt. Bei Unterschreitung der BG im Ablauf wurde die BG zur Berechnung angesetzt, womit eine konservative Verfahrensbewertung vorliegt.

Vor der Datenauswertung erfolgte eine Plausibilitätsprüfung aller Prozess- und Laborwerte auf Unregelmäßigkeiten und (systematische) Fehler. Unregelmäßigkeiten bedingt durch die Datenerfassung, dem Ausfall von Prozessschritten oder die Probenahme wurden in der Auswertung nicht berücksichtigt. Alle Prozesswerte wurden in Tagesmittelwerte überführt und für den Vergleich mit Laborparametern herangezogen. Die Darstellung der Ergebnisse erfolgt durch die Angabe des Mittelwerts inklusive der Standardabweichung sowie der Angabe der Datenanzahl. Weiterhin wird die Darstellung mittels Boxplot verwendet, die eine statistische Häufigkeitsverteilung unter Angabe von Median, Mittelwert, 25- und 75-Quantil sowie Minimum und Maximum des analysierten Datensatzes ermöglicht. Neben den konventionellen statistischen Methoden (wie Standardabweichung und Hypothesentest der t-Verteilung (t-Test)) wurden die Datensätze mit Hilfe von Korrelationsmatrizen, Klassifizierungsverfahren des Random Forest Algorithmus sowie Clusteranalysen unter Verwendung der statistischen Programmiersprache R (Version 3.6.1, The R Foundation for Statistical Computing) und R-Studio (Version 1.2.1335, RStudio Inc.) analysiert (R-Core-Team, 2019). In R-Studio wurden folgende Funktionen verwendet:

- **Corrplot-Paket:** Die Funktion *corrplot (corr)* nach Wei et al. (2017) ermöglicht die graphische Darstellung der Korrelationskoeffizienten aus der paarweisen Korrelation aller Variablen in einem Datensatz. Die Korrelationsanalyse ermöglicht es, die Informationen der multivariaten Korrelation in einer quadratischen symmetrischen Matrix zu vereinheitlichen. Als Methode wurde die Pearson-Korrelation verwendet. Für die Korrelationsanalyse erfolgte nur die Berücksichtigung von vollständigen Observationen, dies wurde mittels der Methode *use = „pairwise.complete.obs“* sichergestellt. Falls kein Paar an Observationen zwischen den betrachteten Variablen vorlag, wurde dieses nicht herangezogen. Zudem erfolgte die Suche nach starken Korrelationen mit der Funktion *findCorrelation ()* nach Kuhn et al. (2019). Eine sehr hohe Korrelation zwischen zwei Variablen liegt bei einem Korrelationskoeffizienten (R) > 0,9 vor, wohingegen bei R zwischen 0,7 – 0,9 von einer hohen Korrelation

ausgegangen wird (Asuero et al., 2006). Im Bereich zwischen 0,5 – 0,7 liegt eine mäßige Korrelation vor.

- **Random Forest (RF) Algorithmus:** Der Algorithmus ermöglicht es, die Bedeutung, die jeder Variable in einem Datensatz zukommt, einzuordnen und zu bewerten (Breiman, 2001). Die Grundidee des RF-Algorithmus besteht darin, Entscheidungsbäume zu erstellen, in einem Modell zu verknüpfen und die gemittelten Ergebnisse darzustellen. Basierend auf dem Skript nach Liaw et al. (2002) wurden die Variablen mit Hilfe des RF-Algorithmus hierarchisch geordnet und zur Identifikation von Einflussfaktoren verwendet.
- **k-means-Algorithmus:** Mit Hilfe von Cluster-Verfahren unter Verwendung des k-means-Algorithmus von Hartigan et al. (1979) wurden unbekannte Muster in Datensätzen identifiziert. Die Skalierung der Variablen erfolgte mit der Funktion *scale()*. Hierbei werden der Mittelwert und die Standardabweichung jeder Variable ermittelt und anschließend der Mittelwert von der Variable abgezogen sowie durch die Standardabweichung dividiert (R-Core-Team, 2019). Weiterhin erfolgte die Bereinigung der Daten durch die Funktion *na.omit()*. Die optimale Anzahl der Cluster wurde mittels der Funktion *fviz_nbclust()* sowie der Methode *silhouette* bestimmt, dessen Anzahl so gewählt wurde, dass das Hinzufügen weiterer Cluster aus informationstheoretischer Sicht zu keinem weiteren Erkenntnisgewinn führt (Kassambara et al., 2019). Mittels der Funktion *kmeans()* sowie der optimalen Anzahl von Clustern erfolgte das Clustering. Die Anzahl der Startpunkte wurde mittels *nstart* auf 50 festgesetzt und durch die Funktion *clusplot* dargestellt.

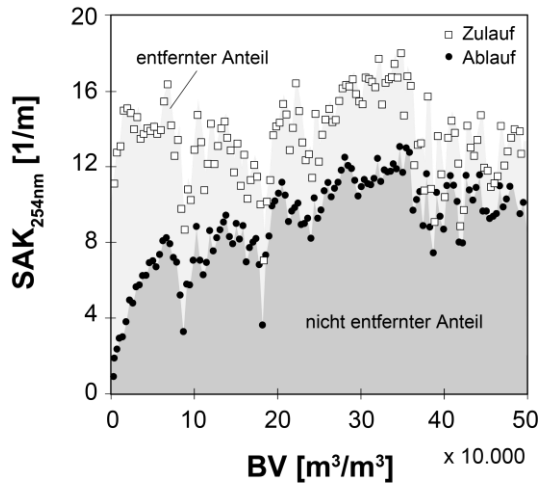
Die Auswertung des Durchbruchsverhaltens von Summen- oder Einzelparametern basiert neben der Betriebszeit, der behandelten Abwassermenge pro Filterbettvolumen auf der DOC-Beladung der Aktivkohle. Mit Hilfe von Wo-MP erfolgte eine Massenbilanz des DOC über den Untersuchungszeitraum, die eine Aussage der im Aktivkohlefilter adsorptiv und/ oder biologisch entfernten DOC-Menge zulässt. Die Ermittlung der DOC-Beladung basiert auf:

$$q_{GAK} = \frac{\sum_{i=1}^n (c_{0,i} - c_i) \cdot \Delta V_i}{m_{GAK}} \quad \left[\frac{mg \ C}{g_{GAK}} \right] \quad (3)$$

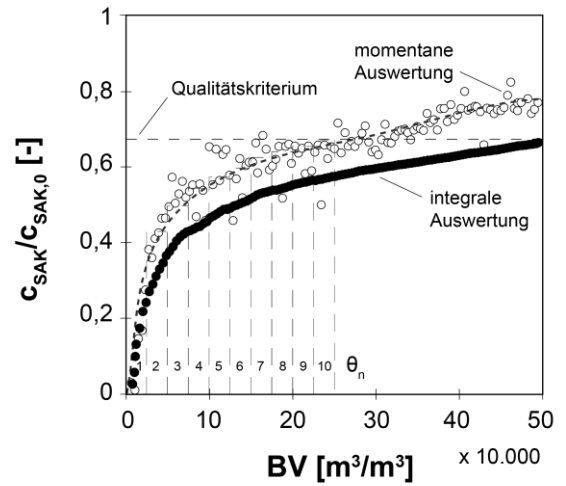
Das Durchbruchverhalten respektive die Entfernung von Summenparametern oder Einzelsubstanzen erfolgte mittels dem Verhältnis der momentanen Zu- (c_0) und Ablaufkonzentration (c) sowie für c in Kombination mit der Effektkonzentration. Als fiktives Abbruchkriterium wurde analog zu dem Ziel nach UVEK (2016) und KOMS-BW (2018) für $c/c_0 \leq 0,2$ als (mittlere) Entfernung (einer Summe) von Spurenstoffen herangezogen.

Abbildung 17 stellt exemplarisch den Verlauf der (a) Zu- und Ablaufwerte sowie (b) momentanen Durchbruchskurve dar. Weiterhin erfolgte die Auswertung des integralen Durchbruchs zur Abbildung einer Parallelschaltung von GAK-Filtern nach Roberts et al. (1982). Bedingt durch eine zeitversetzte Inbetriebnahme können unterschiedliche Beladungszustände im Ablauf von Einzeladsorbern erzielt werden, wobei nur der Mischablauf der parallel geschalteten Filter relevant ist. Durch Kompensation bereits gesättigter Einzeladsorber, mit Hilfe von gering beladenen Adsorbern ist ein Ausgleich und somit eine effektivere Ausnutzung der Adsorptionskapazität als bei Einzeladsorbern möglich (Roberts et al., 1982; Westrick et al., 1976). Abbildung 17 (b) stellt den Vergleich der momentanen zur integralen Auswertung der Durchbruchskurve dar.

(a)



(b)



θ_n : Anzahl der Einzeladsorber

Abbildung 17: (a) Spektraler Adsorptionskoeffizient (SAK_{254nm}) im Zu- und Ablauf sowie (b) momentane und integrale Auswertung der Durchbruchkurve eines Aktivkohlefilters über die durchgesetzten Bettvolumen (BV) nach Letterman (1999) und Roberts et al. (1982)

Gleichung (4) beschreibt näherungsweise die integrale Durchbruchkurve, wobei die Gültigkeit nach Westrick et al. (1976) nur für $n \geq 10$ parallel betriebene Einzeladsorber mit identischen Prozessbedingungen vorliegt.

$$c/c_0(t) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{c_i}{c_{0,i}}(t) \quad [-] \quad (4)$$

Die integrale Durchbruchkurve basiert auf der (zum Zeitpunkt t) kumulierten Stoffmenge im Zu- und Ablauf des Adsorbers und entspricht näherungsweise der Integration der Konzentration über das behandelte Volumen. Basierend auf der integralen Betrachtung und der daraus ermittelten CUR wurde ein Vergleich des Aktivkohlebedarfs mit Verfahren der Pulveraktivkohledosierung vorgenommen.

4 Untersuchung des Kläranlagenablaufs und Ableitung von Surrogatparametern

4.1 Charakterisierung des Kläranlagenablaufs

Durch die Charakterisierung des Kläranlagenablaufs lassen sich Potentiale für integrierte und/oder nachgeschaltete Maßnahmen zur weitergehenden Abwasseraufbereitung ableiten. Nachfolgend wird auf die Zusammensetzung des Kläranlagenablaufs mit dem Schwerpunkt Phosphor, organische Kohlenstoffverbindungen auf Basis von Summenparametern sowie ausgewählten anthropogenen organischen Spurenstoffen eingegangen. Hierbei sind folgende Aspekte fokussiert:

- Einordnung der Ablaufqualität zur Vergleichbarkeit der Untersuchungen
- Fraktionierung des Phosphors in partikulär und gelöste Anteile zur Ableitung der minimalen Phosphorkonzentration mittels Nachfällung
- Quantifizierung und Charakterisierung organischer Inhaltsstoffe basierend auf Summenparametern (Vorkommen und Variation), Adsorptionsanalyse und weitergehende DOC-Charakterisierung mittels Größenausschlusschromatographie
- Einordnung der biologischen und adsorptiven Potentiale zur Entfernung gelöster organischer Inhaltsstoffe aus dem Kläranlagenablauf
- Methodik zur Probenahme von Spurenstoffen für die Ermittlung von repräsentativen Konzentrationen und Frachten im Kläranlagenablauf

Tabelle 12 stellt die Charakteristika des Kläranlagenablaufs basierend auf 24-h-MP dar. $\text{NH}_4\text{-N}$ und $\text{NO}_2\text{-N}$ wiesen bedingt durch Phasen niedriger Temperaturen ($< 10^\circ\text{C}$) in der biologischen Stufe hohe Konzentrationen auf. Der Einfluss von $\text{NH}_4\text{-N}$ mit $0,18 \pm 0,50 \text{ mg/l}$ auf die nachgeschalteten biologischen Prozesse wird in Abschnitt 6 betrachtet.

Tabelle 12: Charakteristika des Kläranlagenablaufs anhand von 24-Stunden-Mischproben über den Zeitraum des Betriebes der Tuch- und Membranfiltration (02/17-12/18, $\sum t_{\text{Betrieb}}$: 670 d)

Parameter		Min	Mittelwert	Median	85 Perzentil	Max	n
CSB	mg/l	13,8	24,8 \pm 4,8	24,9	29,0	74,8 ⁽²⁾	605
sCSB	mg/l	7,8	17,5 \pm 3,2	17,9	20,7	26,2	605
pCSB	mg/l	0,5	7,3 \pm 4,6	6,6	11,3	61,9 ⁽²⁾	605
TP	$\mu\text{g/l}$	171	603 \pm 173	605	773	1.750 ⁽²⁾	605
sRP	$\mu\text{g/l}$	73	402 \pm 162	390	551	1.700 ⁽²⁾	605
$\text{NH}_4\text{-N}$	mg/l	0,015 ⁽³⁾	0,18 \pm 0,50	0,06	0,18	5 ⁽²⁾	585
$\text{NO}_3\text{-N}$	mg/l	3,2	8,4 \pm 1,58	8,5	9,8	16,1 ⁽²⁾	585
$\text{NO}_2\text{-N}$	mg/l	0,015 ⁽³⁾	0,05 \pm 0,104	0,01	0,08	0,70	585
AFS	mg/l	1,1	6,2 \pm 3,5	5,8	9,8	19,5 ⁽²⁾	286
Trübung	FNU	1,5	5,4 \pm 4,4	4,8	7,5	99,3 ⁽²⁾	600
pH ⁽¹⁾		6,4	7,0 \pm 0,2	7,0	7,2	7,5	685
Temperatur ⁽¹⁾	$^\circ\text{C}$	8,5	16,8	17,0	21,7	24,5	685
Leitfähigkeit	$\mu\text{S/cm}$	250	735 \pm 164	735	891	1.095	603
$\text{Ks}_{4,3}$	mmol/l	0,8	2,6 \pm 0,6	2,7	3,2	4,0	599
n	Anzahl						
⁽¹⁾	Tagesmittelwerte basierend auf Online-Messwerten						
⁽²⁾	erhöhte Ablaufwerte bedingt durch $T < 10^\circ\text{C}$ und Akkumulation von fadenförmigen Bakterien in der biologischen Stufe						
⁽³⁾	Bestimmungsgrenze						

Zudem führte Schlammabtrieb aus der Nachklärung in Folge niedriger Temperaturen und Akkumulation fadenförmiger Bakterien zur erhöhten Trübung > 99 FNU. Dies ist ebenfalls an der partikulären Fraktion des CSB sowie Phosphors zu erkennen. Die Effizienz des Rückhalts von partikulären Stoffen durch die Nachklärung nimmt signifikanten Einfluss auf die Ablaufqualität sowie nachgeschalteten Filtrationsverfahren. Im Untersuchungszeitraum erfolgte der Umbau des Mittelbauwerks der Nachklärbecken zur Verbesserung des Feststoffrückhalts im hydraulischen Lastfall sowie die Implementierung der Zwei-Punkt-Fällung. Die durchschnittliche AFS-Konzentration konnte von 6,9 mg/l (n = 208) auf 2,8 mg/l (n = 78) reduziert werden. Das 85 Perzentil zeigt, dass eine Minderung der AFS-Konzentrationsspitzen erfolgt und zu einer Unterschreitung von 4,6 mg/l (n = 78) führt. Trotz der Ertüchtigung besteht Potential die Ablaufqualität durch die weitestgehende Feststoffentfernung zu steigern. Die AFS-Entfernung nimmt direkten Einfluss auf partikuläre Inhaltsstoffe sowie die Feststoffbelastung nachgeschalteter Filtrationsverfahren. Ein Gramm AFS führt zur Emission von $0,033 \pm 0,016$ g pTP (n = 185) oder $1,22 \pm 0,68$ g pCSB (n = 275). Während der Untersuchung lag eine AFS-Konzentration von $6,2 \pm 3,5$ mg/l (n = 286) vor.

4.1.1 Phosphorfractionierung

Art und Menge der Fällmittelzugabe sowie der Rückhalt von AFS in der konventionellen Kläranlage dominieren die Phosphorkonzentration und -fraktionierung. Basierend auf den Phosphoranalysen (n = 201) ist Abbildung 18 die Fraktionierung, unterteilt nach TP, sTP, sRP und dem daraus resultierenden pTP sowie sNRP zu entnehmen.

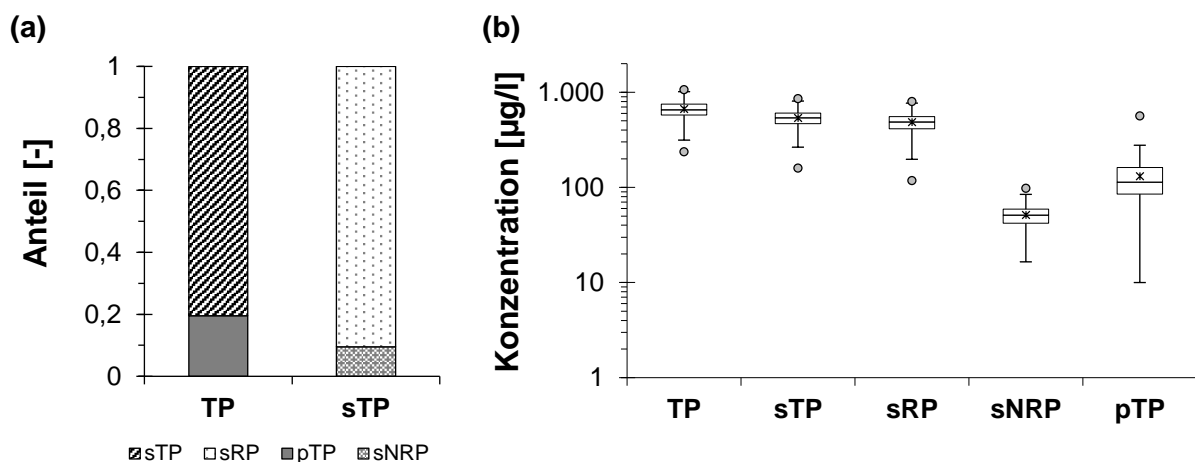


Abbildung 18: (a) Fraktionierung der (b) Ablaufkonzentration (n = 201) des gesamt gelösten (sTP), gelöst reaktiven (sRP), partikulär gebundenen (pTP) sowie nicht reaktiven (sNRP) Phosphor basierend auf 24-Stunden-Mischproben

Die durchschnittliche TP-Konzentration lag bei 669 ± 135 µg/l (n = 201), wobei sTP mit 538 ± 135 µg/l etwa 80 % des gesamten Phosphors entspricht. Die restlichen 20 % liegen als pTP mit einer Konzentration von 131 ± 72 µg/l vor, der bedingt durch den unvollständigen Rückhalt von AFS im Kläranlagenablauf vorliegt. Die gelösten Phosphorfractionen teilten sich in 90 % sRP und 10 % sNRP auf. Infolge einer weitestgehenden Feststoffabscheidung in Kombination mit einer Fällung und Flockung bestimmt die Konzentration an sNRP (51 ± 14 µg/l, n = 201) die minimale TP-Ablaufkonzentration maßgeblich (Benisch et al., 2007; Gu et al., 2011; Gu et al., 2007; Maher et al., 2015; Zheng et al., 2012). sNRP variiert in Abhängigkeit des Einzugsgebiets und liegt im Konzentrationsbereich zwischen 11 (Benisch et al., 2007; Gu et al., 2011; Neethling et al., 2007) und 140 µg/l (Miehe, 2010). Ein Wochengang oder saisonaler Verlauf von sNRP lag nicht vor.

4.1.2 Charakterisierung der organischen Inhaltsstoffe

Summenparameter

Abbildung 19 (a) stellt die Fraktionierung des CSB in den gelösten und partikulären Anteil dar. Die CSB-Konzentration lag durchschnittlich bei $24,8 \pm 4,8$ mg/l ($n = 605$) und wurde mit etwa 70 % von sCSB geprägt. Das 85. Perzentil von sCSB zeigt, dass durch die weitestgehende Entfernung von pCSB eine CSB-Konzentration von etwa 20,7 mg/l ($n = 605$) unterschritten werden konnte. Die pCSB-Konzentration betrug $7,3 \pm 4,6$ mg/l ($n = 605$). Ein Wochengang von sCSB lag bedingt durch das maßgeblich kommunal geprägte Einzugsgebiet nicht vor.

Trotz der biologischen Behandlung besteht ein weiteres biologisches Abbaupotential der gelösten organischen Kohlenstoffverbindungen. Der Kläranlagenablauf wurde über ein Jahr ($n = 17$) und somit bei verschiedenen Schlammaltern (19 – 32 d) sowie Abwassertemperaturen (11 – 23 °C) auf das biologische Abbaupotential untersucht. Abbildung 19 (b) stellt das Verhältnis der sCSB- respektive DOC-Konzentration vor und nach 7 d Inkubationszeit mit adaptierter Biomasse aus GAK-Filtern dar. Basierend auf den Batchtests lag ein biologisch abbaubarer Anteil des sCSB (inklusive Nitrit-Korrektur; kurz: bCSB) von $24,2 \pm 7,2$ % respektive DOC (kurz: bDOC) von $21,5 \pm 8,2$ % vor, der für nachgeschaltete biologische Prozesse zugänglich ist. Die Streuung der abbaubaren Anteile ist auf die Veränderung des Inokulums, der Abwasserzusammensetzung (wie Nähr- und Spurenelemente) sowie die saisonale Leistungsfähigkeit der biologischen Stufe zurückzuführen. Ein Zusammenhang des bCSB oder bDOC mit dem BSB_5 konnte nicht festgestellt werden. Dies ist auf das Inokulum zurückzuführen und zeigt, dass nur eine beschränkte Aussage über die biologische Abbaubarkeit anhand des BSB_5 im Kläranlagenablauf möglich ist. Eine signifikante Abhängigkeit des bDOC mit dem Schlammalter und der Abwassertemperatur konnte nicht festgestellt werden. Abbildung 19 (c) stellt den SAK_{254nm} sowie die Färbung (436 nm, 525 nm und 620 nm) basierend auf 24-h-MP dar. Durchschnittlich lag der SAK_{254nm} bei $15,4 \pm 2,6$ l/m ($n = 362$) und die Färbung bei 436 nm bei $1,1 \pm 0,2$ l/m ($n = 295$). Somit liegt neben UV_{254nm} -absorbierbaren Substanzen eine Färbung des Abwassers vor.

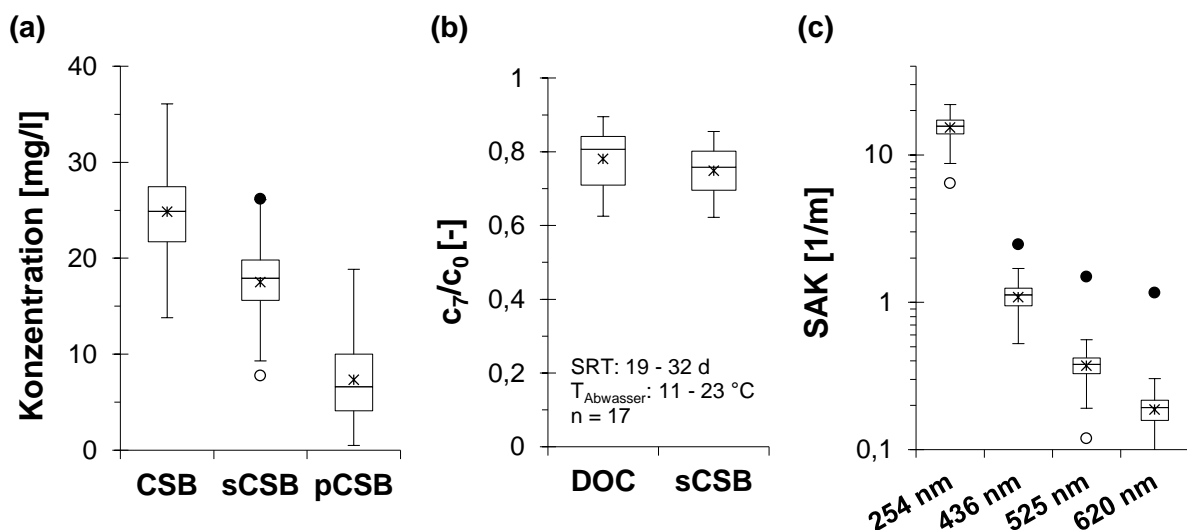


Abbildung 19: (a) Fraktionierung des CSB ($n = 605$), (b) das Verhältnis der CSB- respektive DOC-Konzentration (c_0) vor und nach 7 d Inkubationszeit (c_7) mit adaptierter Biomasse ($n = 17$, Schlammbelastung: 0,7 – 17,9 mg DOC/(g oTS·d)) bei unterschiedlichen Schlammaltern (SRT) der biologischen Stufe und Abwassertemperaturen ($T_{Abwasser}$) sowie (c) Spektraler Absorptionskoeffizient (SAK) bei den Wellenlängen 254 nm ($n = 362$), 436 nm, 525 nm und 620 nm ($n = 295$) basierend auf 24-Stunden-Mischproben

Die Summenparameter lassen auf eine geringe organische Belastung des Kläranlagenablaufs schließen. Im Zuge der Bewertung (und Bilanzierung) von GAK-Filtern wurde die Analyse von organischen Summenparametern sowie Spurenstoffen aus Wo-MP durchgeführt. Abbildung 20 stellt den Verlauf der organischen Summenparameter, den Temperaturverlauf und das Verhältnis der täglichen Abflussmenge (Q) zur maximal hydraulischen Abflussmenge (Q_{\max}) dar. Hierbei wird deutlich, dass für die Parameter keine saisonalen, sondern nur durch Regen- und Trockenwetterereignisse bedingte Schwankungen vorliegen. Der Untersuchungszeitraum war durch ausgeprägte Regen- ($\sim 250 - 450$ d) und Trockenwetterperioden ($\sim 480 - 630$ d) geprägt, woraus eine geringere respektive erhöhte Konzentration der gelösten organischen Inhaltsstoffe resultierte. Durchschnittlich betrug die DOC-Konzentration $6,4 \pm 1,0$ mg/l, woraus ein sCSB/DOC-Verhältnis von $2,5 \pm 0,2$ folgt. Die Adsorption von organischen Spurenstoffen an Aktivkohle ist effektiver bei geringen DOC-Konzentrationen ($5 - 6$ mg/l) im Vergleich zu Abwasser mit hoher DOC-Belastung (Böhler et al., 2012; Pramanik et al., 2015; Rizzo et al., 2019). Bedingt durch die durchschnittliche DOC-Konzentration $< 6,5$ mg/l liegt eine geringe bis mittlere Belastung vor, sodass von einer effektiven Spurenstoffadsorption ausgegangen wird. Weiterhin ist der Zusammenhang der organischen Summenparameter ersichtlich. Die Zunahme von sCSB ist ebenfalls mit einer Zunahme von DOC und SAK_{254nm} verbunden.

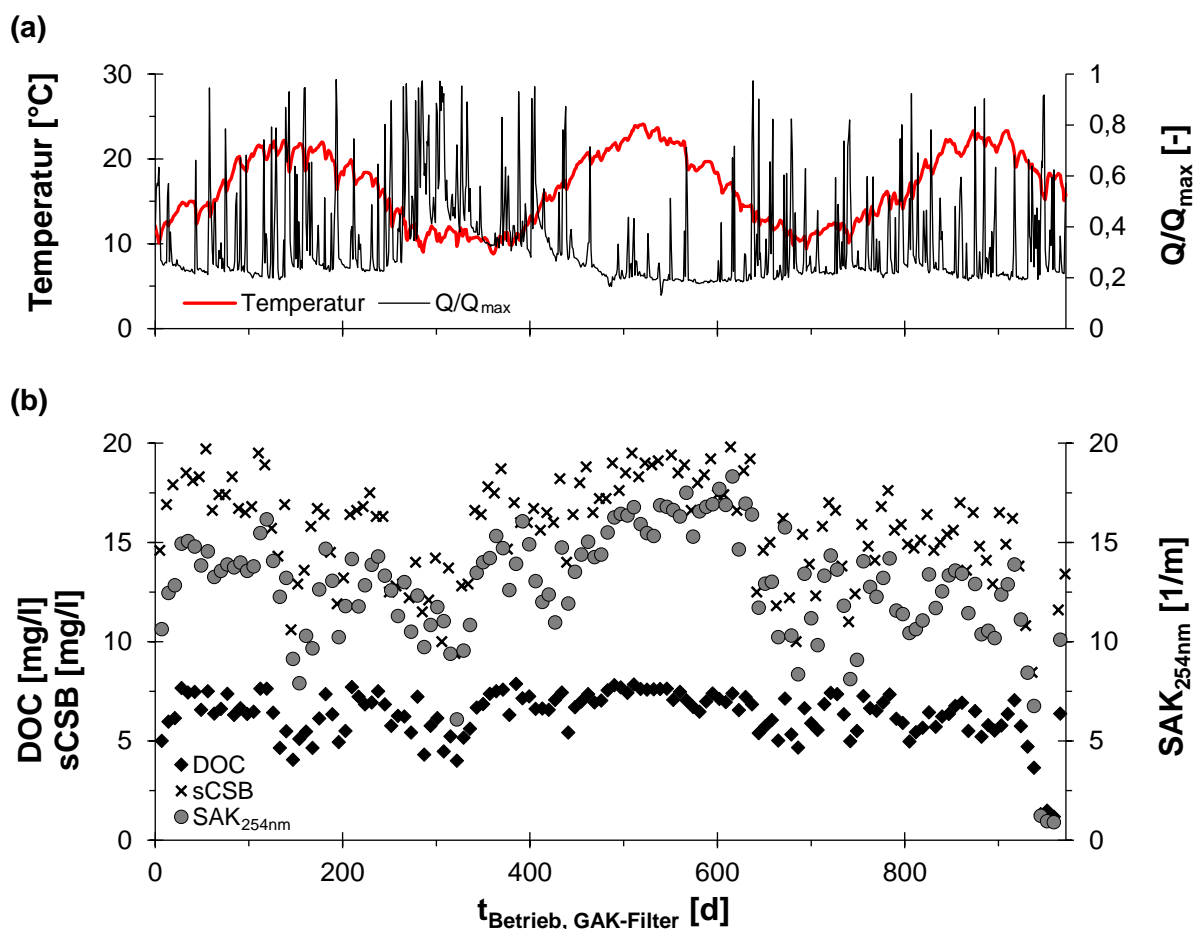


Abbildung 20: Verlauf (a) der Temperatur und des Verhältnisses aus dem täglichen (Q) zum maximalen Abfluss (Q_{\max}) sowie (b) der organischen Summenparameter (DOC, sCSB und SAK_{254nm}) über die Betriebszeit der GAK-Filter

Abbildung 21 stellt den kläranlagenspezifischen Zusammenhang der organischen Summenparameter im Ablauf der Kläranlage anhand von Wo-MP dar. Der Ablauf enthält gelöste organische Kohlenstoffverbindungen, die nicht durch den SAK_{254nm} erfasst werden. Die

Ausgleichsgerade zwischen SAK_{254nm} und DOC verläuft dementsprechend nicht durch den Koordinatenursprung. Der SUVA lag bei $2,0 \pm 0,2 \text{ l}/(\text{mg} \cdot \text{m})$. Für die Bewertung und den Vergleich der GAK-Filter werden nachfolgend der SAK_{254nm} und DOC herangezogen.

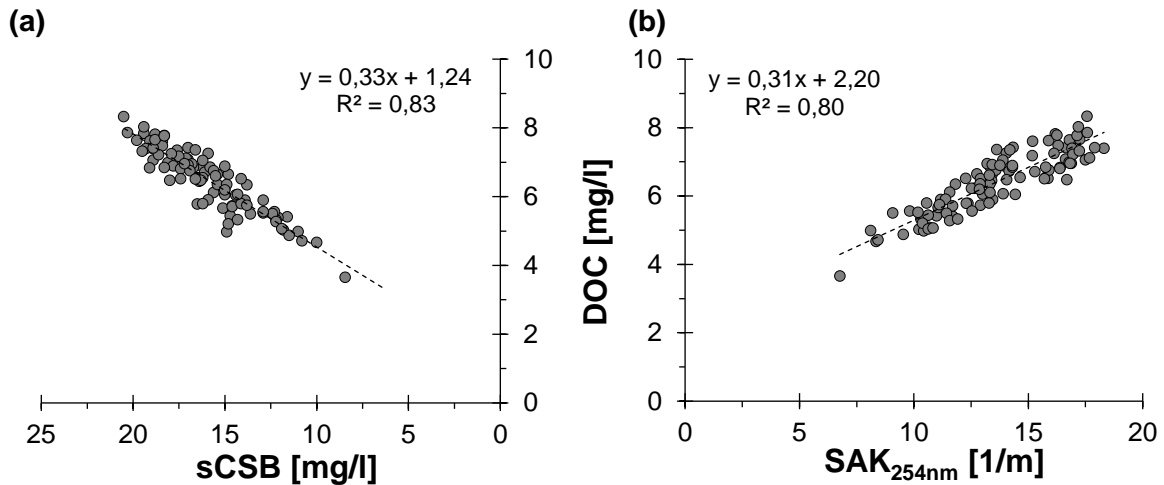


Abbildung 21: Zusammenhang der organischen Summenparameter (sCSB, DOC und SAK_{254nm}) im Kläranlagenablauf zur Charakterisierung des kommunalen Abwassers anhand von Wochen-Mischproben

Adsorptionsanalyse

Neben der Konzentration sowie der biologischen Abbaubarkeit organischer Inhaltsstoffe im Kläranlagenablauf ist die Adsorbierbarkeit zur Einordnung für adsorptive Verfahren essentiell. Abbildung 22 stellt die Ergebnisse der Adsorptionsanalyse nach Sontheimer et al. (1985) zur Einteilung des DOC in fiktive Freundlich-Koeffizienten (K) – nicht bis (sehr) gut adsorbierbar – für den Kläranlagenablauf dar. Mit Zunahme von K nimmt die Adsorbierbarkeit zu, wobei $K = 0$ auf nicht adsorbierbare Anteile (basierend auf der untersuchten Aktivkohle sowie -charge) hinweist. Das Vorgehen zur Erstellung der Adsorptionsisothermen sowie die Auswertung mit dem Programm AdsAna ist Abschnitt 3.2.5 zu entnehmen. Nach Sontheimer et al. (1985) sind vier fiktive Koeffizienten, (exklusive $K = 0$), ausreichend zur Beschreibung der Verteilung. Der Anpassungsfehler der durchgeführten Adsorptionsanalyse zum Fitting der berechneten Isothermen mittels AdsAna basierend auf den K-Koeffizienten (0, 20, 60, 100, 180 $(\text{mg/g}) \cdot (\text{l/mg})^{(1/n)}$) sowie $n = 0,25$ lag $< 1 \%$.

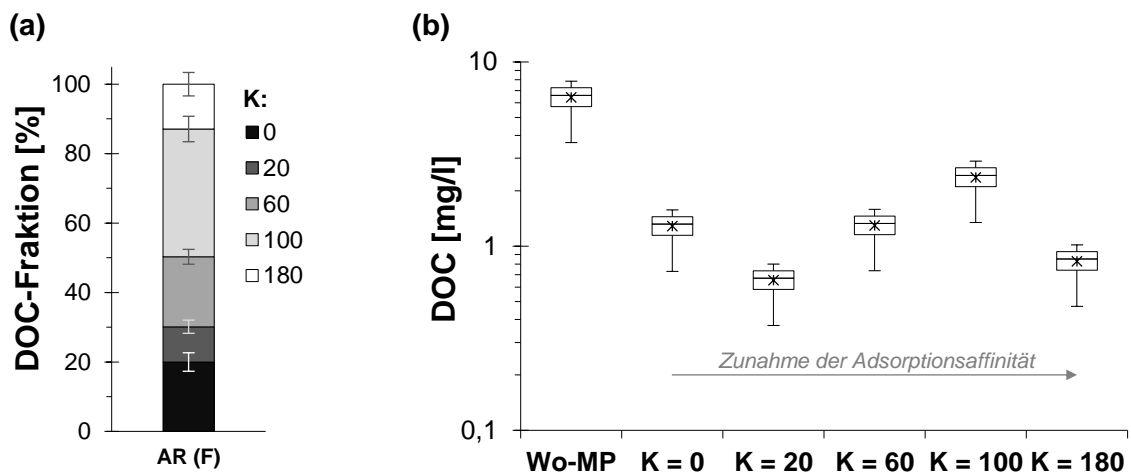


Abbildung 22: Fraktionierung des DOC für den Kläranlagenablauf ($\text{pH} = 7,71 \pm 0,22$; $\text{DOC}_0 = 5,8 \pm 0,9 \text{ mg/l}$; $n_{\text{Proben}} = 7$) basierend auf dem Programm AdsAna in fünf fiktive Freundlich-Koeffizienten (K ($\text{mg/g}) \cdot (\text{l/mg})^{(1/n)}$) und -Exponenten ($n = 0,25$) inklusive SAK_{254nm} -Korrektur am Beispiel der Aktivkohle Hydraffin AR (siehe Tabelle 10)

Eine weitere Anpassung der Koeffizienten wurde unter Berücksichtigung des Informationszuwachses sowie der Beachtung des experimentellen Fehlers nicht weiter vorgenommen. Hobby (1995) zeigte anhand einer Fehlerbetrachtung der Adsorptionsanalysen, dass die Abweichung bei schlecht adsorbierbaren Fraktionen geringer ist als bei DOC-Fractionen, die die Neigung zur Adsorption besitzen.

Trotz verschiedener DOC_0 -Konzentrationen zwischen 4,2 – 6,6 mg/l ($n = 7$), bei Trocken- und Regenwetterbedingungen, ist keine signifikante Veränderung hinsichtlich der Adsorbierbarkeit der Fraktionen zu erkennen. Die Auswertung stellt dar, dass der nicht adsorptive Anteil ($K = 0$) des DOC bei $20 \pm 3 \%$ ($n = 7$) liegt. Der Anteil entspricht den Ergebnissen von Benstöm (2017) mit 18 – 25 % bei $n = 0,25$ sowie vier K-Koeffizienten ($0, 14, 43, 123 \text{ (mg/g)} \cdot (\text{l/mg})^{(1/n)}$) für drei verschiedene Kläranlagenabläufe. Die Fraktion des nicht adsorptiv-verfügbaren DOC liegt bei Metzger (2010) und Zietzschmann, Worch, et al. (2014) bei mindestens 20 % ($n = 2$). Bedingt durch den Einsatz von verschiedenen Aktivkohlen, Anzahl und Größe von n und K , ist ein direkter Vergleich nicht möglich, vgl. Benstöm (2017). Nichts desto trotz zeigen die Adsorptionsanalysen aus kommunalen Kläranlagenabläufe eine ähnliche Größenordnung des nicht adsorbierbaren Anteils auf. Der nicht respektive schlecht adsorbierbare Anteil des DOC ($K = 0 - 20 \text{ (mg/g)} \cdot (\text{l/mg})^{(1/n)}$) liegt bei $< 30 \%$, womit $> 70 \%$ als mäßig bis sehr gut adsorbierbar einzuordnen sind. Somit lässt sich folgern, dass der Großteil des DOC zur Adsorption neigt. Mit abnehmender Affinität der organischen Spurenstoffe (beispielsweise Sulfamethoxazol (SMX), Iopromid (IPM) oder Gabapentin (GTP)) zur Adsorption, nimmt die Adsorptionskonkurrenz der gut bis sehr gut adsorbierbaren Fraktionen des DOC zu (Zietzschmann, Worch, et al., 2014). Der Vergleich in Abbildung 23 (a) zeigt, dass die Aktivkohle bedingt durch die Porenradienverteilung (siehe Tabelle 10) zur Verschiebung der Anteile führt.

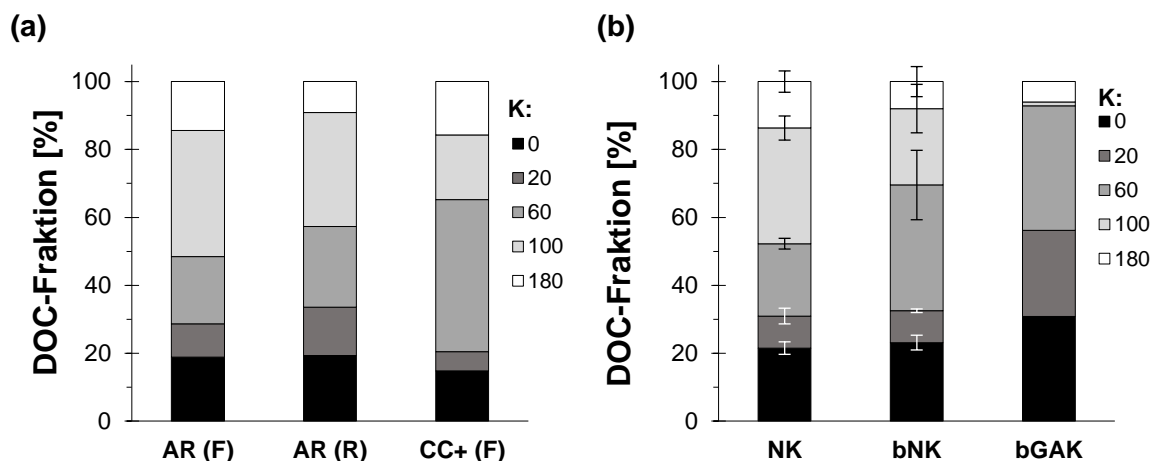


Abbildung 23: Fraktionierung des DOC für (a) verschiedene Aktivkohlen (siehe Tabelle 10) Hydrarffin AR als Frischkohle (AR (F)), Hydrarffin AR als Reaktivat (AR (R)) und Hydrarffin CC plus als Frischkohle (CC+ (F)) für den Kläranlagenablauf ($n_{\text{Proben}} = 2$) sowie (b) unterschiedliche (korrespondierenden) Ablaufqualitäten bei Hydrarffin AR (1. Kläranlagenablauf (NK; $n_{\text{Proben}} = 3$), 2. biologisch behandelter Kläranlagenablauf (bNK; $n_{\text{Proben}} = 3$) und 3. Ablauf des bGAK-Filter (BV = 57.000 m^3/m^3 , EBCT = 25 min (bGAK); $n_{\text{Proben}} = 2$) basierend auf dem Programm AdsAna mit fünf fiktiven Freundlich-Koeffizienten ($K \text{ (mg/g)} \cdot (\text{l/mg})^{(1/n)}$) und -Exponenten ($n = 0,25$) inklusive $\text{SAK}_{254\text{nm}}$ -Korrektur

Dementsprechend liegt der nicht adsorptiv verfügbare Anteil bei Hydrarffin CC plus mit 15 % ($n = 2$) um etwa 5 % geringer als bei Hydrarffin AR. Hieraus lässt sich schlussfolgern, dass die Fraktion des DOC mit $K = 0$ eine geringere Molekülgröße aufweist. Der nicht adsorptiv verfügbare Anteil ist auf den höheren Anteil von etwa 27 % an Mikroporen von

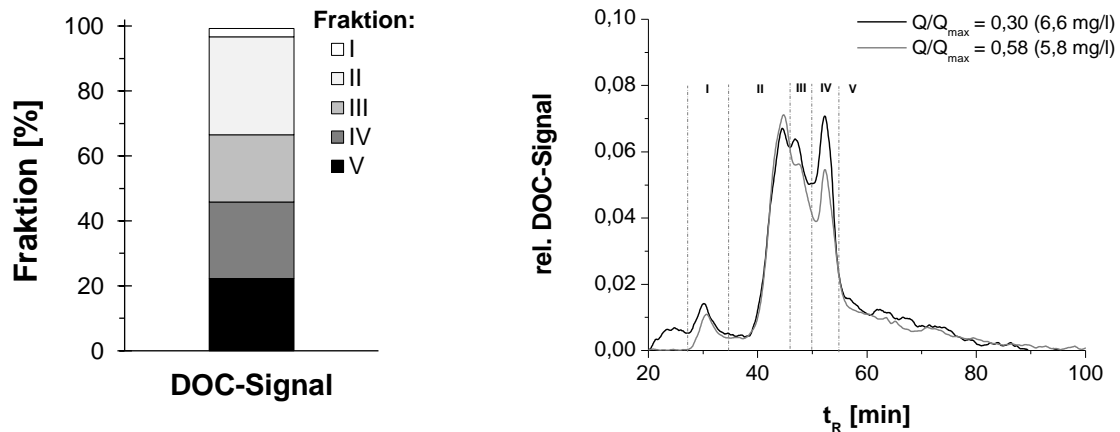
Hydraffin CC plus zurückzuführen. Der Unterschied zwischen Frischkohle und Reaktivat zeigt, dass der Anteil der mäßig adsorbierbaren Koeffizienten ($K = 20 - 60$) zunimmt. Dies lässt sich äquivalent zu Hydraffin CC plus mit der Porenradienverteilung erklären, die bei dem Reaktivat einen geringen Anteil an Mikroporen im Vergleich zur Frischkohle von etwa 6 % aufweist. Grundsätzlich werden mittels Hydraffin AR etwa 50 % des gut bis sehr gut adsorbierbaren DOC ($K > 100$) entfernt, wohingegen der Anteil bei Hydraffin CC plus < 35 % ($K > 100$) ist. Freundlich-Koeffizienten von Spurenstoffen (in Oberflächenwasser mit etwa 50 % Abwasseranteil und einer DOC-Konzentration von 11 mg/l) liegen bei 89 (4FAA), 215 (CBZ) oder $498 \text{ (mg/g)} \cdot \text{(l/mg)}^{(1/n)}$ (BTA) (Meinel et al., 2016) und gehören demnach zur gut bis sehr gut adsorbierbaren DOC-Fraktion (Benstöm, 2017). Abbildung 23 (b) stellt die DOC-Fractionen des Ablaufs der Nachklärung (NK), des biologisch behandelten Ablaufs der Nachklärung (bNK) mit adaptierter Biomasse aus GAK-Filtern und des Ablaufs eines biologisch wirksamen GAK-Filters (etwa 57.000 BV; EBCT = 25 min; S1) dar. Die biologischen Prozesse beeinflussten die DOC-Fraktionierung, hierbei werden die mittel bis sehr gut adsorbierbaren Fraktionen reduziert. Hobby (1995) zeigte anhand von kommunalem Abwasser, dass gut adsorbierbare DOC-Fractionen zugleich gut biologisch abbaubar sind. Dies konnte anhand der durchgeführten Untersuchungen bestätigt werden. Eine deutliche Zunahme der schlecht adsorbierbaren DOC-Fraktion durch biologische Prozesse basierend auf $n = 3$ wurde nicht festgestellt. Grundsätzlich ist von einer Verringerung der Konkurrenzadsorption mit Spurenstoffen durch (vorgelagerte) biologische Prozesse auszugehen. Die Kombination von biologisch- und adsorptiven Prozessen zeigt eine deutliche Verschiebung der DOC-Fraktionierung. Der Anteil der gut adsorbierbaren Fraktionen wird minimiert und die nicht bis mäßig adsorbierbaren Fraktionen dominieren im Ablauf.

Weitergehende DOC-Charakterisierung mittels Größenausschlusschromatographie

Die weitergehende DOC-Charakterisierung mittels Größenausschlusschromatographie bietet neben der Adsorptionsanalyse die Möglichkeit zur Charakterisierung der organischen Kohlenstoffverbindungen sowie die Einordnung und Vergleichbarkeit des Kläranlagenablaufs. Abbildung 24 zeigt die (a) DOC- und (b) UV-Chromatogramme inklusive der relativen Verteilung der Fraktionen bei unterschiedlichen Abflussverhältnissen (Q/Q_{\max}) und somit verschiedenen DOC-Konzentrationen (5,2 – 6,6 mg/l) basierend auf 24-h-MP. Unter Berücksichtigung des geringen Analyseumfangs ($n_{\text{DOC}} = 2$ und $n_{\text{UV}} = 3$) sowie der Q/Q_{\max} -Verhältnisse sind keine deutlichen Unterschiede in der Verteilung des DOC und $\text{SAK}_{254\text{nm}}$ im Ablauf zu erkennen. Trotz des etwa doppelt so hohen Q/Q_{\max} -Verhältnisses liegt der SUVA mit 2,1 ($Q/Q_{\max} = 0,3$) sowie 2,2 ($Q/Q_{\max} = 0,58$) im ähnlichen Bereich und deutet auf eine vergleichbare Abwasserzusammensetzung hin. Ein Zusammenhang zwischen der Änderung des SUVA ($n = 134$) sowie der Q/Q_{\max} -Verhältnisse konnte über den Untersuchungszeitraum nicht beobachtet werden. Wird ergänzend eine Nachfällung zur weitergehenden sRP-Entfernung ($\beta \approx 3,5 \text{ mol Me}^{3+}/\text{mol P}$; Dosiermenge: 30 mmol/m³) eingesetzt, wirkt sich dies direkt auf die Fraktionierung des DOC aus. Zoschke et al. (2011) zeigte mittels LC-OCD und Adsorptionsanalyse, dass durch Flockung vorbehandeltes ($\text{DOC}_0 = 1,8 \text{ mg/l}$) im Vergleich zu unbehandeltem Talsperrenwasser ($\text{DOC}_0 = 2,7 \text{ mg/l}$) ausschließlich eine Verringerung der hochmolekularen DOC-Substanzen mit geringer Adsorbierbarkeit hervorruft. Zheng et al. (2012) wiesen ebenfalls eine Minimierung der hochmolekularen Fraktion I durch den Einsatz von Fällmitteln nach, die abhängig von der Me^{3+} -Zugabe und vom Fällmitteltyp für den Kläranlagenablauf zwischen 12 – 44 % lag. Hoch molekulare DOC-Substanzen (Fraktion I und

II) werden durch Nachfällung entfernt, wohingegen niedermolekulare Komponenten keine signifikante Veränderung erfahren (Altmann et al., 2015). Die Intensität der Abnahme größerer Moleküle hängt maßgeblich von der Me^{3+} -Zugabe ab, vgl. Abschnitt 5.1.1. Der Einfluss der Flockung auf die prozentuale DOC- oder SAK_{254nm}-Fraktionierung ist jedoch bedingt durch den geringen Anteil der Fraktion I (von > 5 % des chromatographierbaren Anteils) an der Gesamtfractionierung als gering einzuordnen.

(a)



(b)

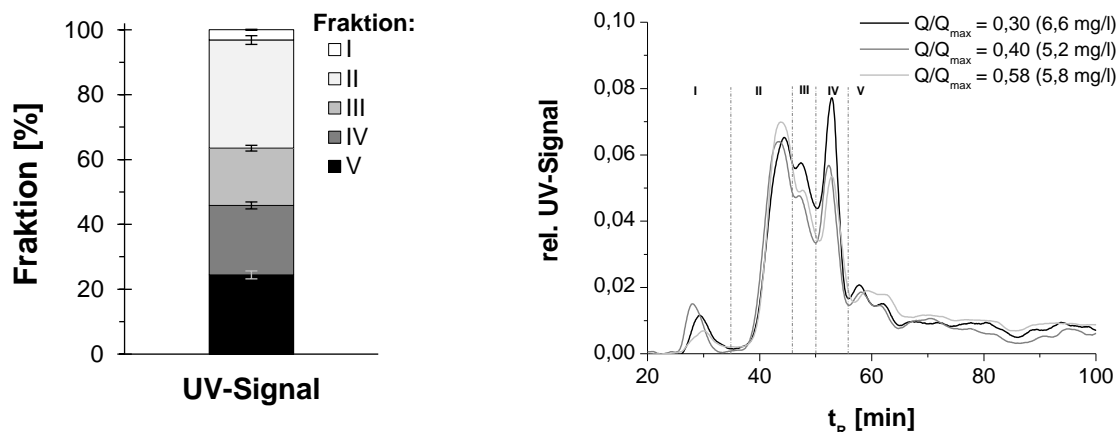


Abbildung 24: Gelchromatogramme von Kläranlagenablauf und relativer Anteil der Fraktionen (a) DOC (I \approx 27 – 35 min; II \approx 35 – 46 min; III \approx 46 – 50 min; IV \approx 50 – 56 min; V $>$ 56 min) und (b) UV-Signal bei 254 nm (I \approx 20 – 36 min; II \approx 36 – 46 min; III \approx 46 – 50 min; IV \approx 50 – 56 min; V $>$ 56 min); bei verschiedenen Verhältnissen des täglichen Abflusses (Q) zum maximalen Abfluss ($Q_{\max} = 475$ l/s)

Nach Benstöm (2017) liegt, trotz unterschiedlicher absoluter DOC-Konzentrationen (6,0 mg/l; 6,9 mg/l; 11,2 mg/l), keine grundlegende Änderung der prozentualen Zusammensetzung der DOC-Fraktionierung im Kläranlagenablauf vor. Wie auch die Untersuchungen von Nowotny (2008) und Benstöm (2017) bilden die Fraktion II und III mit etwa 50 % den Hauptteil des DOC. Der hydrophobe Anteil des DOC liegt mit 6 – 21 % in ähnlicher Größenordnung wie Benstöm (2017) mit 8 – 12,5 % oder Frimmel et al. (1999) mit < 20 %. Die gelchromatographischen Untersuchungen zeigen, dass sich die DOC-Zusammensetzung im Ablauf auch bei einer zusätzlichen Fällmittelzugabe sowie dem Einsatz von MF- oder UF-Membranen nicht grundlegend ändert. Dies gilt auch für die UV-Fraktionierung. Die Ergebnisse haben sich bei vergleichbaren Untersuchungen anderer Kläranlagenabläufe gezeigt.

Maßgeblich wird die Fraktion I durch die Fällmittelzugabe und Trenngrenze der MF ($0,1\ \mu\text{m}$) respektive UF ($0,01\ \mu\text{m}$) minimiert. Die gelchromatographischen Untersuchungen sowie Adsorptionsanalyse zeigen, dass der Ablauf hauptsächlich durch niedermolekulare Substanzen geprägt ist, die eine hohe Affinität zur Adsorption an Aktivkohle aufweisen. Etwa 46 % (Fraktion IV und V) des DOC stehen in Adsorptionskonkurrenz mit den Spurenstoffen, vgl. Zietzschmann, Worch, et al. (2014).

4.1.3 Anthropogene organische Spurenstoffe – Probenahme und Vorkommen

Zur Ableitung von Konzentrationen und Frachten für die Bewertung der Belastungssituation oder von Verfahren zur Spurenstoffentfernung ist die Methodik und Qualität der Probenahme essentiell. Ort et al. (2010) wiesen darauf hin, dass zur Erfassung von wöchentlichen und saisonalen Variationen, bedingt durch industriellen, häuslichen Einfluss sowie saisonalen Gebrauch von Arzneimittel, Probenzyklen über einen längeren Zeitraum notwendig sind. Derzeit werden aufeinander abgestimmte durchfluss- oder volumenproportionale 24-h-MP bis 72-h-Mischproben (KOMS-BW, 2018; KOMS-NRW, 2016) herangezogen, womit fluktuierende Spurenstoffkonzentrationen oder durch geänderte Abflussverhältnisse auftretende Konzentrationsschwankungen nicht berücksichtigt werden. Zur Bewertung der Belastungssituation des Kläranlagenablaufs sowie der weitergehenden Verfahrensstufen zur Spurenstoffentfernung wurden Wo-MP herangezogen, die eine Erfassung von fluktuierend auftretenden Spurenstoffen ermöglichen. Abbildung 25 stellt exemplarisch die Konzentrationsverläufe von ausgewählten Spurenstoffen basierend auf 24-h-MP für (a) Trocken- und (b) Regenwetterbedingungen ($Q/Q_{\text{max}} >> 0,4$) über eine Woche dar.

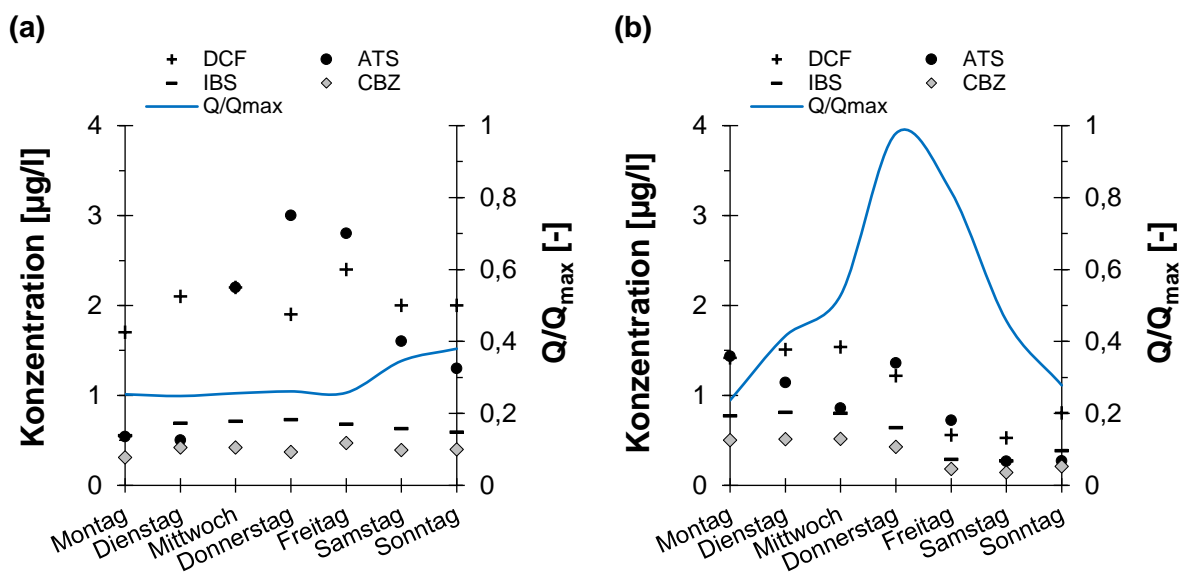


Abbildung 25: Konzentrationsverlauf ausgewählter Spurenstoffe (DCF: Diclofenac; CBZ: Carbamazepin; IBS: Irbesartan; ATS: Amidotrizoesäure) im Kläranlagenablauf sowie das Verhältnis des täglichen Abflusses (Q) zum maximalen Abflusses (Q_{max}) von 475 l/s (a) Trocken- und (b) Regenwetterbedingungen

Diclofenac (DCF), Irbesartan (IBS) und Carbamazepin (CBZ) stehen exemplarisch für Spurenstoffe, die bei Trockenwetterbedingungen ($Q/Q_{\text{max}} < 0,4$) nur geringe Schwankungen aufweisen. Amidotrizoesäure (ATS) als Vertreter der Röntgenkontrastmittel hingegen weist einen deutlichen Wochengang auf. Durch den Anstieg von Q/Q_{max} kommt es neben dem stoffspezifischen Wochengang zu einer Verdünnung der Konzentrationen. Basierend auf zwei unabhängigen Wochenverläufen konnte gezeigt werden, dass der Datensatz aus den sieben 24-h-MP keine statistisch signifikanten Unterschiede zum Datensatz der Wo-MP auf Basis von

89 organischen Spurenstoffen aufweist. Die Abweichung zwischen dem Mittelwert der 24-h-MP und Wo-MP nimmt mit Annäherung an die Bestimmungsgrenze zu und betrug im 95-Perzentil < 18 % inklusive Analysefehler. Biologisch gut abbaubare Stoffe, die gegebenenfalls nicht vollständig durch die Wo-MP-Methode erfasst werden, sind für die Gewässer- und Trinkwasserrelevanz von untergeordneter Rolle. Die Methode zur Erstellung von Wo-MP eignet sich demnach zur Erfassung von Spurenstoffen und somit zur Ableitung des Handlungsbedarfs sowie der Verfahrensbewertung.

Abbildung 26 (a) stellt Zu- und Ablaufkonzentrationen der Kläranlage ohne weitergehende Behandlungsstufe am Beispiel ausgewählter Spurenstoffe über ein Jahr dar. Die biologische Stufe führt zu einer (Teil)Entfernung, deren Intensität stoffspezifisch (Joss et al., 2006) ist und unter anderem von saisonalen Faktoren wie Temperatur, Schlammalter (Joss et al., 2005), Redoxbedingungen (Joss et al., 2004), Aktivität der Nitrifikanten (Fernandez-Fontaina et al., 2012) und dem Q/Q_{\max} -Verhältnis als Indikator für die hydraulische Aufenthaltszeit und Verdünnung beeinflusst wird. Abbildung 26 (b) zeigt für Acesulfam (E950), CBZ, CTP und MET die (saisonale) Entfernung in Abhängigkeit der Temperatur sowie Q/Q_{\max} . Castronovo et al. (2017) zeigten, dass die E950 Entfernung in kommunalen Kläranlagen zwischen 59 – 97 % variiert und führten dies auf das Vorkommen und die Aktivität spezifischer Mikroorganismen und Exoenzyme zurück, die der Dynamik im Belebtschlamm zugrunde liegen. Das Schlammalter von > 20 d bietet das Potential für spezialisierte Mikroorganismen, die Spurenstoffe biologisch zu entfernen, vgl. Ternes, Joss, et al. (2004). Somit lässt sich die maßgeblich biologische Entfernung von Spurenstoffen über die biologische Stufe erklären.

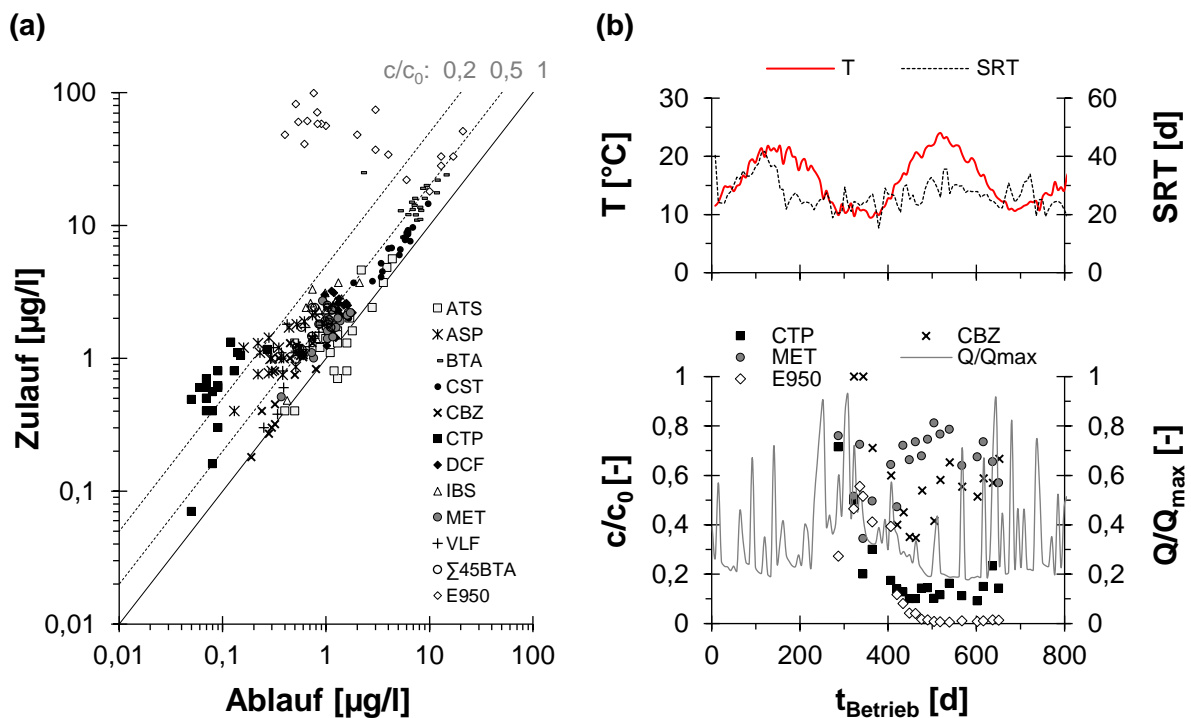


Abbildung 26: (a) Spurenstoffkonzentrationen im Zu- und Ablauf der Kläranlage (ASP: Amisulprid; BTA: Benzotriazol; CST: Candesartan; CBZ: Carbamazepin; CTP: Citalopram; DCF: Diclofenac; IBS: Irbesartan; MET: Metoprolol; $\Sigma 45$ BTA: Summe 4.5-Methyl-1H-benzotriazol; VLF: Venlafaxin) und (b) die relative Entfernung (c/c_0) von Acesulfam (E950), CBZ, CTP, MET sowie Verlauf der Temperatur (T), des Schlammalters (SRT) und das Verhältnis des täglichen Abflusses (Q) zum maximalen Abfluss (Q_{\max}) von 475 l/s über den Untersuchungszeitraum

CBZ und MET stehen stellvertretend für organische Spurenstoffe, die durch die konventionelle Kläranlage nur unzureichend entfernt werden. CBZ wird durch biologische Prozesse zu < 10 %

entfernt (Joss et al., 2005) und zeigt somit den Einfluss sorptiver Prozesse auf die Reduzierung. Wohingegen CTP und E950 saisonal abhängig > 80 % biologisch entfernt werden. Die hohe Verdünnung des Abwassers sowie niedrige Kontaktzeit mit dem Belebtschlamm bei $Q/Q_{\max} \gg 0,4$ zeigt exemplarisch für CBZ eine verminderte Abnahme der Konzentration durch die biologische Stufe unabhängig von der Temperatur. Spurenstoffe werden stoffspezifisch durch die konventionelle Kläranlage nicht signifikant (wie ATS, CST), unzureichend (wie DCF, IBS, CBZ), saisonal (wie CTC) entfernt sowie durch Q/Q_{\max} beeinflusst. Hinzufügend spielt das Vorkommen und die Aktivität von spezifischen Mikroorganismen im Belebtschlamm bei der Entfernung (wie E950) eine Rolle. Somit liegt neben dem Wochengang eine prozess- und stoffspezifische Variation der Konzentrationen im Zulauf zur weitergehenden Behandlungsstufe vor. Eine pauschale Ableitung des Einflusses der Verdünnung auf die Spurenstoffkonzentration ist damit nur eingeschränkt möglich. Der Bezugspunkt der weitergehenden Stufe zur Entfernung von Spurenstoffen beeinflusst demnach die Effizienz respektive den Ressourceneinsatz von nachgeschalteten Verfahren.

Die Konzentrationen im Ablauf lagen im Bereich zwischen 0,01 – 25 µg/l und entsprechen den Angaben nach aus der Beek et al. (2016), woraus auf eine durchschnittliche Belastung von Spurenstoffen geschlossen wird. Abbildung 27 stellt die Konzentration für ausgewählte Spurenstoffe (auf Basis von KOMS-BW (2018), MUKE-BW (2018), KOMS-NRW (2016) und UVEK (2016)) im Ablauf der Kläranlage basierend auf Wo-MP dar. Hierbei wird deutlich, dass $c_{\text{Spurenstoff},0} \ll c_{\text{DOC},0}$ gilt. Für Azithromycin (ATC), DCF, CBZ, Clarithromycin (CTC) und VLF (Venlafaxin) liegt eine Überschreitung der AA-EQS vor. Der für DCF vorgeschlagene AA-EQS-Wert wird um Faktor 27 überschritten. Trotz einer 80 %igen Entfernung von DCF und ATC liegt demnach eine Überschreitung vor. Die ausgewählten Spurenstoffe zeigen exemplarisch, dass bedingt durch die Überschreitung der AA-EQS und den Eintrag in die Oberflächengewässer die Entfernung der Substanzen notwendig ist. Eine Zusammenstellung der einwohnerspezifischen Frachten ist Abbildung 76 im Anhang zu entnehmen.

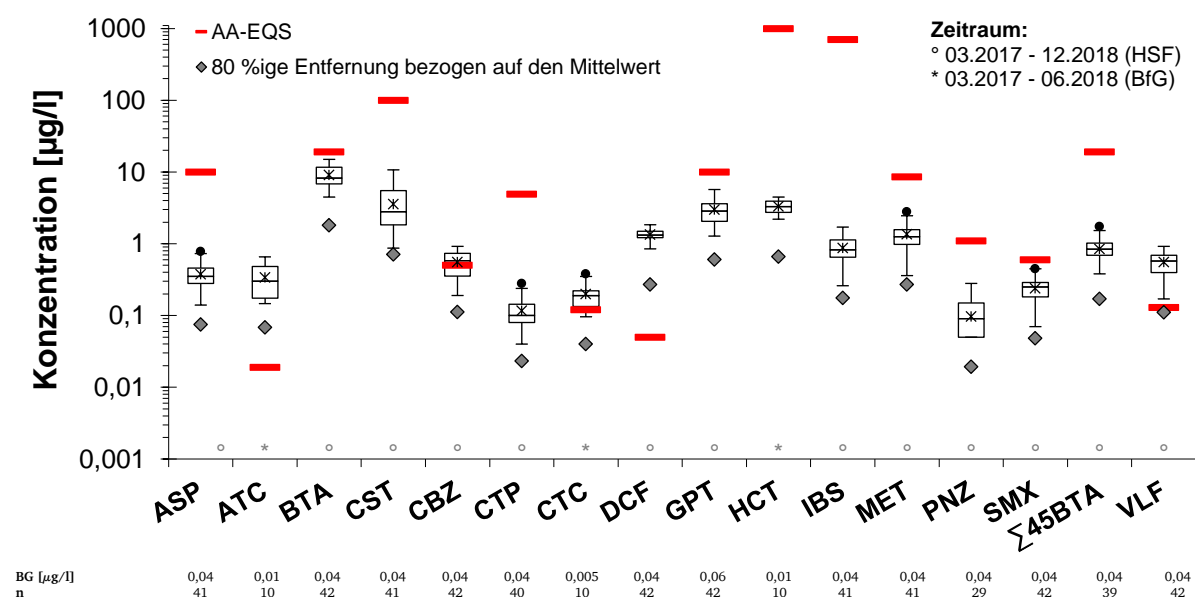


Abbildung 27: Spurenstoffkonzentrationen (Auswahl nach UVEK (2016), KOMS-BW (2018), HMUELV (2018) und KOMS-NRW (2016)) im Kläranlagenablauf basierend auf Wochen-Mischproben im Zeitraum zwischen März 2017 und Dezember 2018 inklusive Vergleich mit AA-EQS nach ÖkoTox (2019) und Berthold et al. (2016). (ASP: Amisulprid; ATC: Azithromycin; BTA: Benzotriazol; CST: Candesartan; CBZ: Carbamazepin; CTP: Citalopram; CTC: Clarithromycin; DCF: Diclofenac; GPT: Gabapentin; HCT: Hydrochlorothiazid; IBS: Irbesartan; MET: Metoprolol; PNZ: Phenazon; SMX: Sulfamethoxazol; Σ45BTA: Summe 4.5-Methyl-1H-benzotriazol; VLF: Venlafaxin)

4.2 Indikatorsubstanzen und Surrogatparameter der Spurenstoffentfernung

Der Einsatz von Ozon oder/ und Aktivkohle weist eine Breitbandwirkung im Hinblick auf die Spurenstoffentfernung auf, sodass eine Vielzahl von Substanzen entsprechend ihrer Affinität entfernt werden (Aga, 2007; Fatta-Kassinos et al., 2016; Sontheimer et al., 1985). Für die Bewertung von Verfahren zur Spurenstoffentfernung in der Praxis sollten Indikatorsubstanzen herangezogen werden, die „dauerhaft und in Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze“, eine merklich „bis hohe chemische und biologische Persistenz“ aufweisen sowie mit „vertretbarem Aufwand analytisch empfindlich nachweisbar und gut quantifizierbar“ sind (Jekel et al., 2013). Für die Überwachung von weitergehenden Verfahren sind Indikatorsubstanzen und Surrogatparameter notwendig, die zur Unterstützung der kostenintensiven Spurenstoffmessungen Aussagen über die Entfernung einer Vielzahl von organischen Spurenstoffen (online) zulassen. Basierend auf der Sensitivität, der einfachen Bestimmung und der bereits nachgewiesenen Korrelation zur Spurenstoffentfernung (Bahr et al., 2007; Zietzschmann, Altmann, et al., 2014) eignet sich der SAK_{254nm} als Surrogatparameter. Die Überprüfung der Spurenstoffentfernung bei Anlagen mit PAK und Ozon im labor- und großtechnischen Maßstab wurde bereits nachgewiesen, vgl. Rößler et al. (2016), Zietzschmann et al. (2018), Zietzschmann, Altmann, et al. (2014), Altmann, Massa, et al. (2016), Wittmer et al. (2015). Im Hinblick auf die Indikatorsubstanzen sowie der Eignung des SAK_{254nm} als Surrogatparameter bei der Aktivkohlefiltration unter Beachtung der biologischen Aktivität ergaben sich folgende Fragestellungen:

- Wie lassen sich Indikatorsubstanzen datenbasiert und transparent ableiten? Welche Faktoren (wie Datenaufbereitung, Aktivkohletyp, Anzahl der Observationen) beeinflussen die Ableitung von Indikatoren?
- Ist der SAK_{254nm} als Surrogatparameter für GAK-Filter geeignet? Wie ist der Einfluss der Aktivkohle und biologischen Aktivität auf die Korrelation zwischen der Spurenstoff- und SAK_{254nm} -Entfernung einzuordnen?

4.2.1 Ableitung von Indikatorsubstanzen

Abbildung 28 stellt die Pearson-Korrelation der spezifischen Entfernung für die untersuchten Spurenstoffe (Labor HSF) durch (biologisch wirksame) GAK-Filter mit Hydraffin AR (214 Observationen) dar. Es wird deutlich, dass eine Vielzahl der Spurenstoffe ein ähnliches Verhalten sowie ähnliche Stoffeigenschaften aufweisen. Beispielsweise korrelieren adsorptiv gut entfernbare Substanzen wie BTA, CBZ, Tramadol (TMD) oder Metoprolol (MET), wohingegen schlecht adsorbierbare Substanzen wie Metformin, E950 oder ATS ebenfalls untereinander ein $R > 0,9$ aufweisen. Die Datenaufbereitung sowie die Anzahl an Observationen, bedingt durch (nachlassende) adsorptive sowie biologische Prozesse, beeinflussen die Korrelation.

Schönbrodt et al. (2013) zeigten in einer Simulationsstudie, dass erst ab einer Stichprobengröße von 250 die Stabilisierung der Korrelation erfolgt. Der Messaufwand zur Ableitung von Korrelationen für die Spurenstoffentfernung ist demnach als hoch einzuordnen. Weiterhin nimmt die Datenaufbereitung bedingt durch den Anwendungsbereich $0 \leq c/c_0 \leq 1$ und den Voraussetzungen, dass c mindestens der BG entspricht sowie bei Unterschreitung der BG für c_0 die Konzentration nicht herangezogen wurde, einen signifikanten Einfluss. Dementsprechend kommt der BG in Kombination mit c_0 eine entscheidende Rolle zur Ableitung der Pearson-Korrelation sowie für den Vergleich der Ergebnisse zu. Abbildung 77 (im Anhang)

stellt äquivalent zur Abbildung 28 die Korrelationsmatrix für einen zweiten Datensatz (54 Observationen, Labor BfG) dar, die ein identisches Verhalten der Spurenstoffe hinsichtlich adsorptiv-biologischer Prozesse aufzeigt. Neben der unterschiedlichen Spurenstoffanzahl und -auswahl liegt die substanzspezifische BG im Labor BfG deutlich niedriger. Zudem nimmt der Aktivkohletyp (unter anderem bedingt durch die Porenradienverteilung) in Kombination mit den Stoffeigenschaften Einfluss auf die Korrelation.

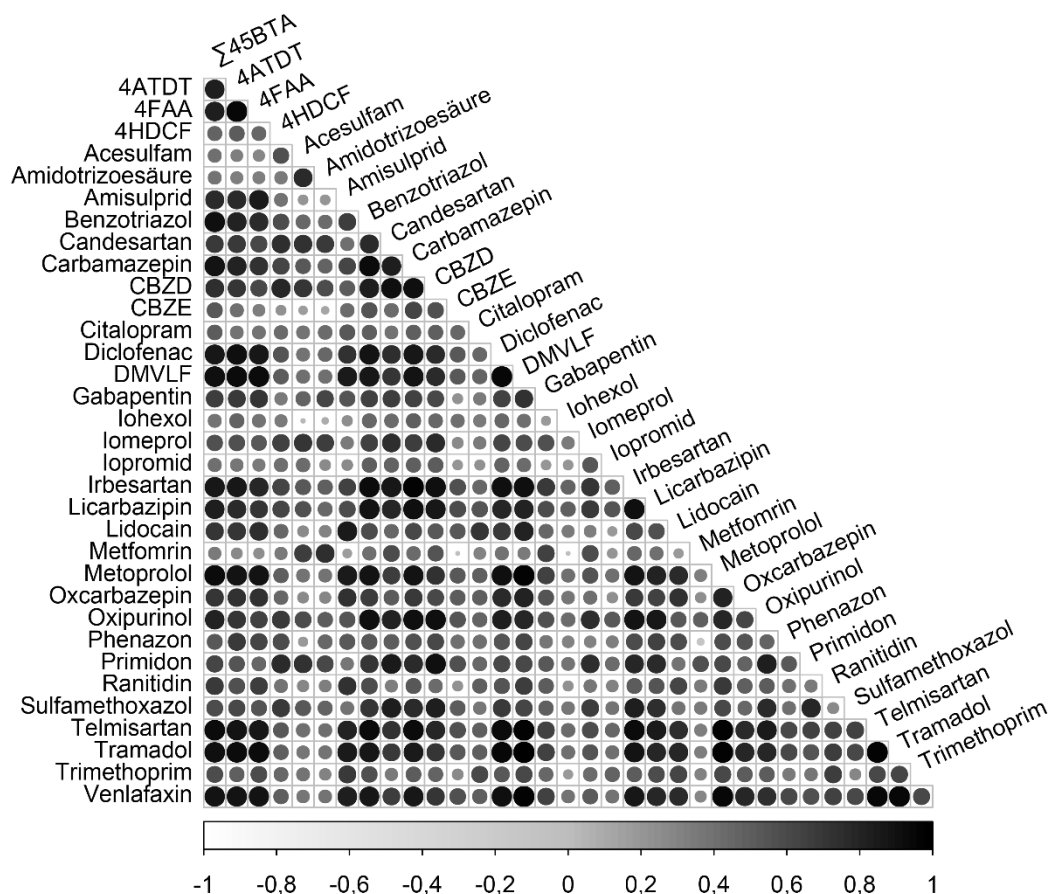


Abbildung 28: Korrelationsmatrix (dargestellt nach der Reihenfolge der Hauptkomponentenanalyse) zwischen der relativen Entfernung (c/c_0) einzelner Spurenstoffe aus dem Datensatz HSF (34 Variablen, 214 Observationen (S1, S2, S4) und $n \geq 50$) für (biologisch wirksame) granulierte Aktivkohlefilter mit Hydriffin AR

Abbildung 29 stellt einen Ausschnitt der Korrelationsmatrix mit $R > 0,9$ für (a) Hydriffin AR ($n = 104$) und (b) Hydriffin CC plus ($n = 102$) anhand einer vergleichbaren Anzahl an Observationen über den Untersuchungszeitraum dar. Trotz gleicher Zulauf- und Prozessbedingungen liegen Unterschiede in der Substanzanzahl für $R > 0,9$ sowie der Korrelation selbst vor. Bei Hydriffin AR weist CBZ ($R = 0,77$) keine $R > 0,9$ mit TMD im Vergleich zu Hydriffin CC plus auf. VLF liegt bedingt durch $R = 0,89$ und dem Kriterium $R > 0,9$ nicht vor, zeigt jedoch äquivalent zu Hydriffin CC plus eine ähnliche Korrelation zu den Substanzen auf. Dagegen sind 4ATDT, CBZD, DMVLF, TMD unabhängig von der Aktivkohle vertreten. Die Aktivkohle nimmt neben dem Zusammenhang der Spurenstoffentfernung auch Einfluss auf die Steigung der linearen Korrelation. Abbildung 29 (c) und (d) stellen die relative Spurenstoffentfernung für TMD in Abhängigkeit der relativen Entfernung von DCF, MET und DMVLF dar. Der lineare Zusammenhang ist bei den dargestellten Substanzen ($R > 0,7$) vorhanden, die Steigung für MET ist jedoch im Vergleich zu Hydriffin CC plus bei Hydriffin AR deutlich steiler. Dieser Effekt ist auf die Aktivkohleeigenschaften sowie die Affinität des Stoffes zur Adsorption zurückzuführen.

Grundsätzlich sind die Unterschiede in der Korrelation der Spurenstoffentfernung für die Aktivkohlen (bezogen auf alle untersuchten Substanzen; $n = 33$) als stark ($p < 0,01$) einzuordnen, womit der Einfluss der Aktivkohle auf die spezifische Entfernung deutlich wird.

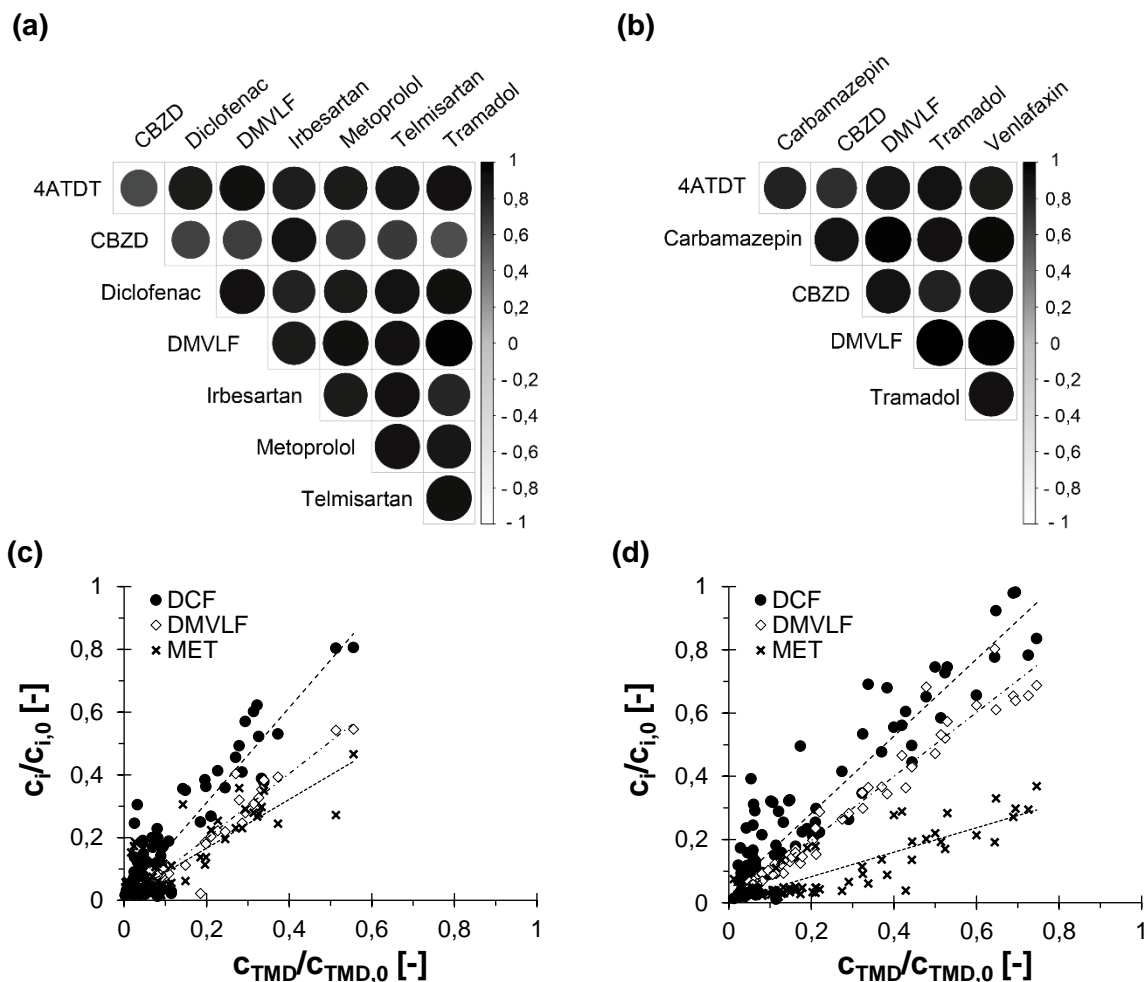


Abbildung 29: Einfluss der Aktivkohle auf die Korrelation der relativen Spurenstoffentfernung ($c_i/c_{i,0}$) anhand des Ausschnittes der Korrelationsmatrix bei $R > 0,9$ für (a) Hydraffin AR und (b) Hydraffin CC plus sowie der lineare Zusammenhang der relativen Entfernung von Tramadol (TMD) mit Diclofenac (DCF), Metoprolol (MET) und Desmethylenlafaxin (DMVLF) für (c) Hydraffin AR und (d) Hydraffin CC plus

Basierend auf der Korrelationsmatrix lassen sich Indikatorsubstanzen ableiten und Prognosen über die Entfernung anderer Spurenstoffe schließen. Hierzu wurden die Substanzen nach UVEK (2016) herangezogen und die Spurenstoffe abgeleitet, die eine lineare Korrelation $R > 0,9$ im c/c_0 -Bereich zwischen 0 und 1 aufweisen. Tabelle 13 stellt die Indikatoren/ Surrogatparameter zur Abbildung der Entfernung von Spurenstoffen (Ausgangssubstanzen) basierend auf zwei Datensätzen (HSF und BfG) für (biologisch wirksame) GAK-Filter dar. Die Spurenstoffentfernung für Transformationsprodukte und deren linearer Zusammenhang mit den Indikatoren ist Tabelle 22 zu entnehmen. Neben der linearen Korrelation der Spurenstoffentfernung untereinander zeigt Tabelle 13 ebenfalls die Substanzen, die im Bereich zwischen 0,15 – 1 anhand der SAK_{254nm} -Entfernung prognostiziert werden können und eine lineare Korrelation von $R > 0,7$ aufweisen. Altmann, Massa, et al. (2016) betrachteten ebenfalls den c/c_0 -Bereich zwischen 0,15 – 1, wohingegen Zietzschmann, Altmann, et al. (2015) den c/c_0 -Bereich zwischen 0,2 – 1 definierten, innerhalb dessen die Linearität zwischen der SAK_{254nm} - und Spurenstoffentfernung gegeben ist. Die Analyse weist somit auf eine starke Korrelation zwischen der SAK_{254nm} - und Spurenstoffentfernung hin.

Tabelle 13: Ableitung von Indikatoren und Surrogatparametern zur Abbildung der Entfernung von Spurenstoffen (maßgeblich Ausgangssubstanzen) basierend auf zwei Datensätzen für (biologisch wirksame) granulierten Aktivkohlefilter mit Hydrffin AR unter Berücksichtigung der Pearson-Korrelation sowie t-Tests

Indikator	Spurenstoffe	Datensatz	
Amisulprid	<u>Lidocain</u> , <u>Metoprolol</u>	HSF ⁽²⁾	
	Aliskiren, Citalopram, Climbazol, Clopidogrel, Diclofenac, Flecainid, <u>Lidocain</u> , Sitagliptin, Tramadol, Trimethoprim, <u>Metoprolol</u> , Sulpirid, Bicalutamid, Furosemid, Hydrochlorothiazid	BfG ⁽¹⁾	
Benzotriazol	<u>Carbamazepin</u> , <u>Irbesartan</u> , Oxipurinol, Σ 45BTA	HSF ⁽¹⁾	
	Aliskiren, Cetirizin, Diclofenac, Fexofenadin, Flecainid, Lidocain, Sitagliptin, Venlafaxin, <u>Carbamazepin</u> , Metoprolol, Torasemid, Bezafibrat, Bicalutamid, Hydrochlorothiazid, <u>Irbesartan</u> , Xipamid	BfG ⁽¹⁾	
Candesartan	<u>Irbesartan</u>	HSF ⁽²⁾	
	Fexofenadin, Primidon, Carbamazepin, Torasemid, <u>Irbesartan</u> , Olmesartan, Sucralose, Xipamid	BfG ⁽¹⁾	
Carbamazepin	<u>Benzotriazol</u>	HSF ⁽¹⁾	
	Azithromycin, <u>Benzotriazol</u> , Cetirizin, Clarithromycin, Flecainid, Venlafaxin, Candesartan, Fluconazol, Telmisartan, Terbutryn, Torasemid, Xipamid	BfG ⁽¹⁾	
Citalopram	-	HSF ^(BG)	
	Aliskiren, Amisulprid, Climbazol, Clopidogrel, Flecainid, Lidocain, Trimethoprim, Venlafaxin, Sulpirid, Bicalutamid, Furosemid	BfG ⁽¹⁾	
Clarithromycin	-	HSF ^(NA)	
	Aliskiren, Cetirizin, Diclofenac, Fexofenadin, Flecainid, Lidocain, Sitagliptin, Venlafaxin, Carbamazepin, Metoprolol, Terbutryn, Torasemid, Bezafibrat, Bicalutamid, Hydrochlorothiazid, Irbesartan, Xipamid	BfG ⁽¹⁾	
Diclofenac	4ATDT, <u>Telmisartan</u> , <u>Tramadol</u> , <u>Venlafaxin</u>	HSF ⁽¹⁾	
	Amisulprid, Azithromycin, Benzotriazol, Cetirizin, Clarithromycin, Climbazol, Clopidogrel, Flecainid, Lidocain, <u>Tramadol</u> , <u>Venlafaxin</u> , Metoprolol, Sulpirid, <u>Telmisartan</u> , Bezafibrat, Bicalutamid, Furosemid, Hydrochlorothiazid	BfG ⁽¹⁾	
HCT	-	HSF ^(NA)	
	Aliskiren, Amisulprid, Atenololsäure, Azithromycin, Benzotriazol, Cetirizin, Clarithromycin, Climbazol, Clopidogrel, Diclofenac, Flecainid, Lidocain, Sitagliptin, Tramadol, Trimethoprim, Venlafaxin, Metoprolol, Sulpirid, Telmisartan, Bezafibrat, Bicalutamid, Furosemid	BfG ⁽¹⁾	
Irbesartan	<u>Benzotriazol</u> , Diclofenac, <u>Telmisartan</u> , <u>Candesartan</u> ⁽²⁾ , 4ATDT ⁽²⁾ , Metoprolol ⁽²⁾ , Σ 45BTA ⁽²⁾ , Tramadol ⁽²⁾ , Venlafaxin ⁽²⁾	HSF ⁽¹⁾	
	Azithromycin, <u>Benzotriazol</u> , Cetirizin, Clarithromycin, Fexofenadin, Flecainid, Venlafaxin, <u>Candesartan</u> , Fluconazol, <u>Telmisartan</u> , Torasemid, Xipamid	BfG ⁽¹⁾	
Metoprolol	Diclofenac, Σ 45BTA, <u>Telmisartan</u> , <u>Tramadol</u> , <u>Venlafaxin</u>	HSF ⁽¹⁾	
	Aliskiren, Amisulprid, Azithromycin, Benzotriazol, Cetirizin, Clarithromycin, Climbazol, Flecainid, Lidocain, Sitagliptin, <u>Tramadol</u> , <u>Venlafaxin</u> , Sulpirid, <u>Telmisartan</u> , Valsartan, Bezafibrat, Bicalutamid, Hydrochlorothiazid	BfG ⁽¹⁾	
Σ 45BTA	Benzotriazol, Telmisartan	HSF ⁽¹⁾	
Venlafaxin	-	BfG ^(NA)	
	<u>Diclofenac</u> , <u>Metoprolol</u> , <u>Telmisartan</u> , <u>Tramadol</u>	HSF ⁽¹⁾	
SAK _{254nm}	Azithromycin, Benzotriazol, Cetirizin, Citalopram, Clarithromycin, <u>Diclofenac</u> , Fexofenadin, Flecainid, Lidocain, Sitagliptin, <u>Tramadol</u> , Trimethoprim, Carbamazepin, <u>Metoprolol</u> , Sulpirid, <u>Telmisartan</u> , Bezafibrat, Bicalutamid, Hydrochlorothiazid, Irbesartan	BfG ⁽¹⁾	
	<u>Benzotriazol</u> , <u>Candesartan</u> , <u>Carbamazepin</u> , <u>Diclofenac</u> , Iomeprol, Irbesartan, <u>Metoprolol</u> , Oxipurinol, Primidon, Σ 45BTA, Telmisartan, Tramadol, Venlafaxin	HSF ⁽³⁾	
Bereich	Atenololsäure, Azithromycin, <u>Benzotriazol</u> , Cetirizin, Clarithromycin, DEET, <u>Diclofenac</u> , Fexofenadin, Sitagliptin, Venlafaxin, <u>Candesartan</u> , <u>Carbamazepin</u> , Diatrizoat, <u>Metoprolol</u> , Telmisartan, Terbutryn, Torasemid, Bezafibrat, Hydrochlorothiazid, Irbesartan, Sucralose, Xipamid, Bezafibrat	BfG ⁽³⁾	
	SAK: $c/c_0 \geq 0,15 - 1,0$; Spurenstoff: $c/c_0 \geq 0 - 1$	BG	$c < BG$
HSF	Spurenstoffe: 34 Variablen, 214 Observationen (S1, S2, S4) und $n \geq 50$	NA	nicht analysiert
BfG	SAK _{254nm} : 35 Variablen, 214 Observationen (S1, S2, S4) und $n \geq 50$		
	Spurenstoffe: 64 Variablen, 54 Observationen (S1, S2, S4) und $n \geq 20$	(1)	$R > 0,90$
HCT	SAK _{254nm} : 58 Variablen, 54 Observationen (S1, S2, S4) und $n \geq 15$	(2)	$R > 0,85$
	Hydrochlorothiazid	(3)	$R > 0,70$
Σ 45BTA	Summe 4- und 5-Methyl-1H-benzotriazol		
4ATDT	4-Acetamidoantipyrin		
SAK _{254nm}	Spektraler Absorptionskoeffizient bei 254 nm		

4.2.2 Spektraler Absorptionskoeffizient als Surrogatparameter für Aktivkohlefilter

Adsorptiv entfernte organische Inhaltsstoffe des Kläranlagenablaufs, die durch den SAK_{254nm} erfasst werden, verhalten sich ähnlich wie die adsorptiv entfernten organischen Spurenstoffe. Dies beruht auf der nicht selektiven Entfernung der Aktivkohle, vgl. Sontheimer et al. (1985). Ein Zusammenhang eines überstöchiometrischen Einsatz von Fällmitteln zur weitestgehenden Phosphorentfernung und der damit verbundenen SAK_{254nm} -Abnahme (siehe Abschnitt 5.1) lässt sich nicht auf die Reduzierung von organischen Spurenstoffen übertragen, vgl. Abschnitt 4.1. Eine hohe/ niedrige adsorptive (ohne biologische) Spurenstoffentfernung korreliert mit einer hohen/ niedrigen Entfernung von UV_{254nm} -absorbierbaren Substanzen. Die SAK_{254nm} -Abnahme wird hierbei (in der Regel) nicht infolge der Spurenstoffentfernung selbst, sondern durch die entfernten organischen Inhaltsstoffe hervorgerufen. Somit ist eine Prognose der Spurenstoffentfernung trotz $c_{\text{Spurenstoff}} < c_{\text{DOC}}$ in kommunalem Abwasser mittels SAK_{254nm} möglich.

Abbildung 30 stellt den Zusammenhang der relativen SAK_{254nm} -Abnahme im Verhältnis zur relativen Entfernung von (a) BTA, (b) CST, (c) DCF, (d) CBZ, (e) IBS und (f) MET anhand von Hydraffin AR (S1, S2, S4) dar. Die dargestellten Verhältniswerte beinhalten die Variation der Ausgangskonzentration, saisonale Schwankungen, verschiedene EBCT (6 – 33 min), BV respektive CUR sowie biologische Effekte (durch den auf der Aktivkohleoberfläche angesiedelten Biofilm). Aus dem steilen Verlauf der linearen Korrelation resultiert bei einer geringen relativen SAK_{254nm} -Abnahme ein breiter Bereich der Spurenstoffentfernung. Nichts desto trotz ist ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der spezifischen Spurenstoffentfernung und der SAK_{254nm} -Entfernung ersichtlich.

Der Spurenstoffbereich $c/c_0 > 0,15$ wird durch c_0 sowie c in Kombination mit der BG beeinflusst. Dies wird durch den Vergleich zwischen BTA und $\Sigma 45BTA$ deutlich. Die BG ist für beide Substanzen gleich, jedoch liegt c_0 bei BTA etwa um Faktor 10 höher vor. Bei $c < BG$ wurde die BG zur Berechnung von c/c_0 herangezogen (siehe Abschnitt 3.4). Der Verlauf der SAK_{254nm} -Korrelation weist wie durch Altmann, Massa, et al. (2016) beschrieben, ab $c/c_0 < 0,1$ ein asymptotisches Verhalten auf, sodass eine Extrapolation der im c/c_0 -Bereich von 0,15 – 1 gültigen linearen Korrelation nicht möglich ist. Der für die Überwachung der Spurenstoffentfernung (beispielsweise nach UVEK (2016)) relevante c/c_0 -Bereich liegt zwischen (0,1) 0,15 – 0,2, womit diesem Bereich trotz des asymptotischen Verhaltens und der Einflüsse von c_0 und BG eine besondere Bedeutung zukommt. Für den Betrieb von GAK-Filtern bei Parallelschaltung (siehe Abschnitt 6.3) gewinnt jedoch der c/c_0 -Bereich zwischen 0,2 – 0,5 (0,6) in Abhängigkeit der Anzahl an Filterzellen an Relevanz. Zudem weist das relative Verhältnis in diesem Bereich, bedingt durch den Einfluss der BG, eine deutliche Streuung der relativen SAK_{254nm} -Abnahme bei konstanter Spurenstoffentfernung auf. Somit ist eine Vorhersage der Spurenstoffe durch die relative SAK_{254nm} -Entfernung mit zunehmender Unsicherheit im c/c_0 -Bereich $< 0,2$ behaftet. Der Vergleich mit PAK-Anwendungen am Beispiel von CBZ, BTA und DCF zeigt, dass ein vergleichbarer Zusammenhang unabhängig von der eingesetzten Aktivkohleform, als Pulver oder Granulat vorliegend, im labor-/ halb- (Anumol et al., 2015; Zietzschmann, 2016) oder großtechnischen Maßstab (Altmann, Massa, et al., 2016; Hernandez et al., 2020; McArdell et al., 2020) besteht. Biologische Prozesse beeinflussen den Zusammenhang auch bei PAK-Anwendungen, sodass die Linearität nicht mehr besteht, vgl. Altmann, Massa, et al. (2016). Der Effekt der biologischen Prozesse ist beispielhaft anhand von

DCF sowie der damit verbundenen Streuung der SAK_{254nm} -Abnahme bei konstanter Spurenstoffentfernung zu beobachten, siehe Abbildung 30 (c).

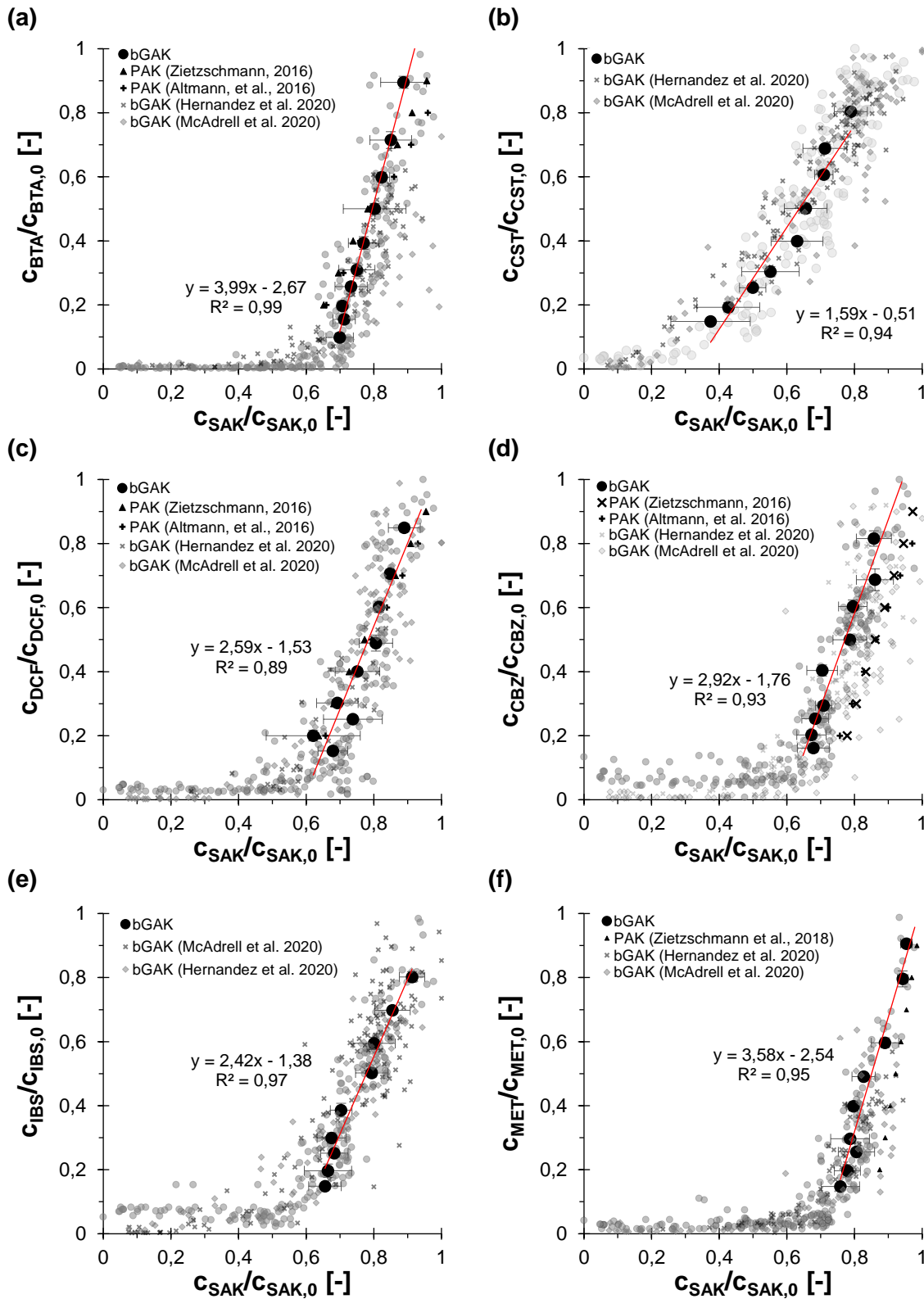


Abbildung 30: Zusammenhang der relativen SAK_{254nm} - und Spurenstoffentfernung basierend auf Wochen-Mischproben für ausgewählte Spurenstoffe (BTA: Benzotriazol; CST: Candesartan; CBZ: Carbamazepin; DCF: Diclofenac; IBS: Irbesartan; MET: Metoprolol) anhand von Hydrarffin AR (S1, S2, S4) sowie dem Vergleich mit PAK- und bGAK-Verfahren (siehe Altmann, Massa, et al. (2016), Zietzschmann (2016), Hernandez et al. (2020) und McAdrell et al. (2020))

Der Vergleich mit McArdell et al. (2020) und Hernandez et al. (2020) zeigt, dass auch für GAK-Filter (mit biologischer Aktivität ohne Vorozonung) ein reproduzierbarer Zusammenhang zwischen der Spurenstoff- und $\text{SAK}_{254\text{nm}}$ -Entfernung besteht. Grundsätzlich ist jedoch zu erkennen, dass bei halb- und großtechnischen Untersuchungen, bedingt durch die Faktoren wie Probenahme (24-h-MP bis Wo-MP), unterschiedliche Analysezyklen der Spurenstoffe sowie infolge biologische Prozesse eine starke Streuung vorliegt. Trotzdem ist anlagenunabhängig ein vergleichbarer Verlauf des spezifischen Zusammenhangs zu erkennen.

Abbildung 31 stellt exemplarisch mit steigender Betriebszeit den Einfluss biologischer Prozesse bei verschiedenen EBCT der GAK-Filter dar. Hierbei wird deutlich, dass für GPT, eine schlecht adsorbierende Substanz, zunächst ein näherungsweise linearer Zusammenhang besteht, jedoch mit zunehmender Betriebszeit und somit Zunahme von biologischen Prozessen eine Entfernung von GPT trotz Zunahme des relativen $\text{SAK}_{254\text{nm}}$ -Verhältnisses erfolgt. Demnach verhält sich GPT nicht wie die $\text{UV}_{254\text{nm}}$ -absorbierenden Substanzen. Im Umkehrschluss bestätigt der Verlauf von GPT, dass neben adsorptiven auch biologische Prozesse einen signifikanten Einfluss auf die Entfernung nehmen, vgl. Henning et al. (2018).

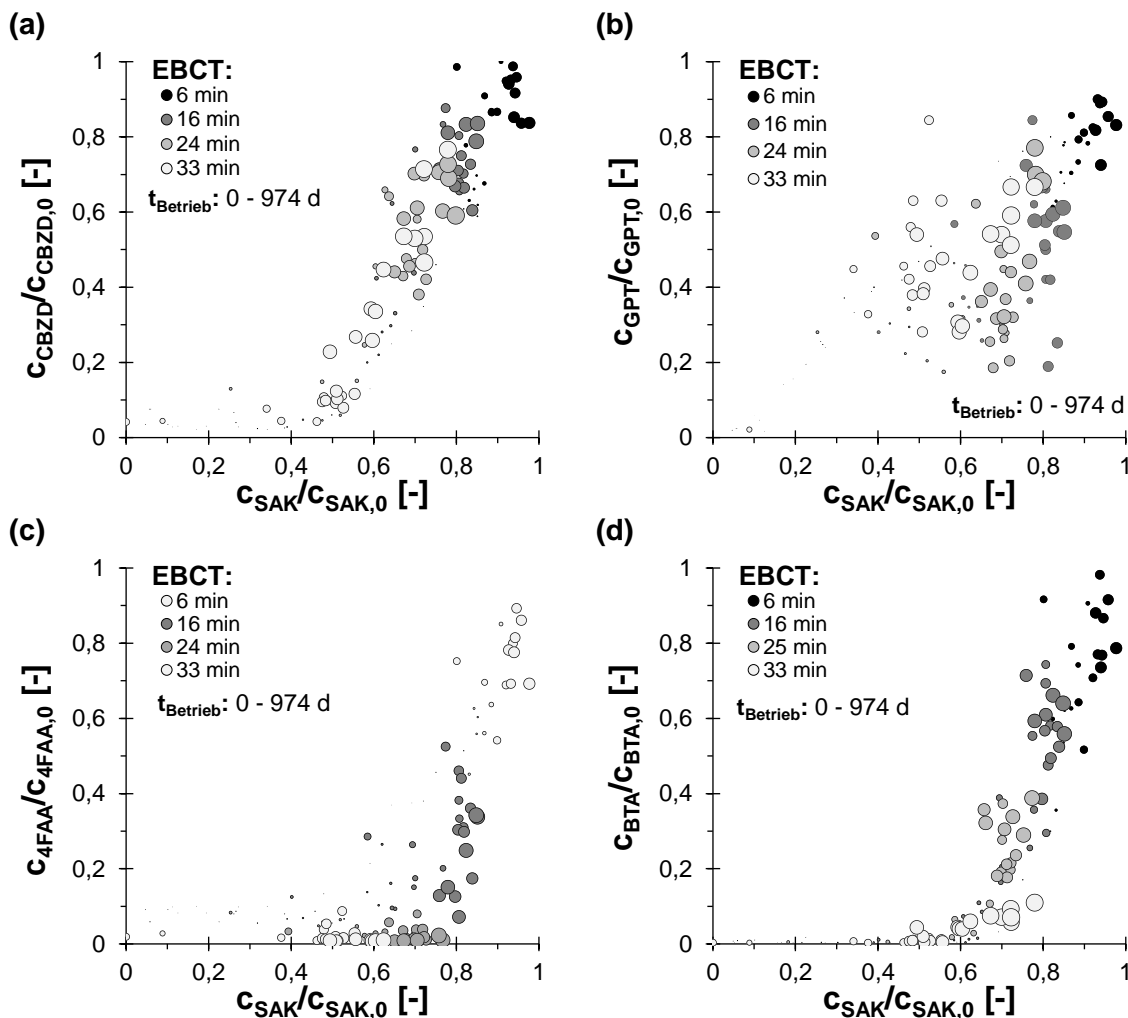


Abbildung 31: Zusammenhang der relativen $\text{SAK}_{254\text{nm}}$ - und Spurenstoffentfernung basierend auf Wochen-Mischproben für ausgewählte Spurenstoffe (CBZD: 10,11-Dihydro-10,11-dihydroxycarbamazepin; GPT: Gabapentin; 4FAA: 4-Formylaminoantipyrin; BTA: Benzotriazol) in Abhängigkeit der Leerbettkontaktzeit (EBCT) sowie Betriebszeit (t_{Betrieb}) der Aktivkohlefilter mit Hydrarffin AR (S1, S2, S4)

Dieser Effekt lässt sich zudem bei CBZD und 4FAA beobachten, womit eine Prognose der Spurenstoffentfernung durch die $\text{SAK}_{254\text{nm}}$ -Abnahme nicht zielführend ist. Am Beispiel von BTA

ist ebenfalls zu erkennen, dass mit zunehmender Betriebszeit biologische Prozesse Einfluss auf das SAK_{254nm} - zu Spurenstoffverhältnis nehmen, woraus eine Unterschätzung der Entfernung durch die Prognosen mit der SAK_{254nm} -Abnahme hervorgerufen wird. Die biologischen Prozesse werden von verschiedenen Faktoren (wie Temperatur, Substratverfügbarkeit, Biomasseaktivität und -konzentration) beeinflusst, womit die Betriebszeit nur eine Annäherung der Einflüsse darstellt. Ein Einfluss der EBCT auf die SAK_{254nm} - zu Spurenstoffentfernung besteht hingegen nicht. Tabelle 14 fasst die relative SAK_{254nm} -Entfernung bei einer Spurenstoffentfernung von 80 % sowie die lineare Korrelation am Beispiel der Substanzen nach UVEK (2016) zusammen.

Tabelle 14: Zusammenfassung der relativen SAK_{254nm} -Abnahme bei einer 80 %igen Entfernung von einer Summe von Substanzen sowie ausgewählten Spurenstoffen durch Aktivkohlefilter mit Hydrffin AR (S1, S2, S4; $t_{Betrieb,max}$: 974d)

Substanzen	c/c_0			$c_{SAK}/c_{0,SAK}$			$c/c_0 = m \cdot c_{SAK}/c_{0,SAK} + b$ ⁽³⁾			
	[-]			[-]			b	m	R ²	n
Benzotriazol	0,20	±	0,01	0,71	±	0,01	3,99	-2,67	0,99	72 ⁽¹⁾
Candesartan	0,19	±	0,01	0,43	±	0,09	1,59	-0,51	0,94	77 ⁽¹⁾
Carbamazepin	0,20	±	0,01	0,67	±	0,04	2,92	-1,76	0,93	78 ⁽¹⁾
Irbesartan	0,20	±	0,02	0,66	±	0,07	2,42	-1,38	0,97	93 ⁽¹⁾
Metoprolol	0,20	±	0,02	0,78	±	0,04	3,58	-2,54	0,95	40 ⁽¹⁾
Venlafaxin	0,20	±	0,02	0,75	±	0,05	3,25	-2,16	0,89	51 ⁽¹⁾
Diclofenac	0,20	±	0,02	0,62	±	0,14	2,59	-1,53	0,89	62 ⁽¹⁾
Σ45BTA	0,19	±	0,02	0,73	±	0,02	3,66	-2,55	0,94	46 ⁽¹⁾
Clarithromycin	0,19	±	0,02	0,69	±	0,03	2,38	-1,50	0,97	9 ⁽²⁾
Hydrochlorothiazid	0,19	±	0,02	0,78	±	0,05	3,42	-2,43	0,96	10 ⁽²⁾
ΣS	0,20	±	0,03	0,68	±	0,05				(1)
⁽¹⁾ Analysiert durch das Labor HSF (214 Observationen)										
⁽²⁾ Analysiert durch das Labor BfG (54 Observationen)										
⁽³⁾ Gültigkeitsbereich: $0,15 \leq c/c_0 \leq 0,95$										
ΣS Amisulprid, Benzotriazol, Candesartan, Carbamazepin, Citalopram, Diclofenac, Irbesartan, Metoprolol, Summe 4.5-Methyl-1H-benzotriazol, Venlafaxin										

Abbildung 32 stellt den Einfluss des Aktivkohletyps am Beispiel (a, b) einer mittleren Entfernung einer Summe ($n = 10$) von Stoffen (ΣS), (c) CBZ und (d) BTA für Hydrffin AR (a, c) und Hydrffin CC plus (b, d) dar. Der Verlauf von BTA bei Hydrffin AR und Hydrffin CC plus weist, bedingt durch die Porenradienverteilung und der geringen Molekülgröße, einen signifikanten Unterschied auf, wohingegen CBZ einen vergleichbaren Verlauf der SAK_{254nm} - zu Spurenstoffentfernung für beide Aktivkohlen aufweist. Der Einfluss der Aktivkohle auf das Verhältnis wurde ebenfalls von Zietzschmann, Altmann, et al. (2014) beobachtet. Dies trifft ebenfalls für $\Sigma 45BTA$ zu, woraus maßgeblich der Unterschied zwischen der mittleren Entfernung von ΣS resultiert. Für $c_{\Sigma S}/c_{\Sigma S,0} \leq 0,20 \pm 0,03$ ist eine relative SAK_{254nm} -Entfernung von $0,68 \pm 0,05$ notwendig, vgl. Abbildung 32 (a). Die Streuung der SAK_{254nm} -Entfernung bei konstanter Spurenstoffentfernung bedingt durch die Überlagerung verschiedener Effekte (wie Analysefehler, biologische Prozesse) ist bei ΣS geringer als bei Einzelsubstanzen. Der Vergleich mit McArdell et al. (2020) und Hernandez et al. (2020) bestätigt, dass die Streuung innerhalb des Datensatzes sowie der Zusammenhang untereinander einer geringeren Streuung unterliegt und die Übertragung des Verhältnisses möglich ist. Durch eine Vereinheitlichung der Probenahme, Analysemethoden und -abläufe ist von einer weiteren Angleichung auszugehen, vgl. Abbildung 78 im Anhang. Die Korrelation ist somit geeignet für die routinemäßige Überwachung der Spurenstoffentfernung in (biologisch wirksamen) GAK-Filtern. Für eine konservative Betrachtung besteht zudem die Möglichkeit der Anwendung einer

minimalen Entfernung, sodass bei Überschreitung eine qualitative Untersuchung der Spurenstoffentfernung heranzuziehen ist, vgl. Abbildung 33 (a). Für die Bewertung der Aktivkohlefiltration wird nachfolgend der SAK_{254nm} sowie dessen Zusammenhang mit der mittleren Entfernung der ΣS neben der konventionellen Analyse herangezogen.

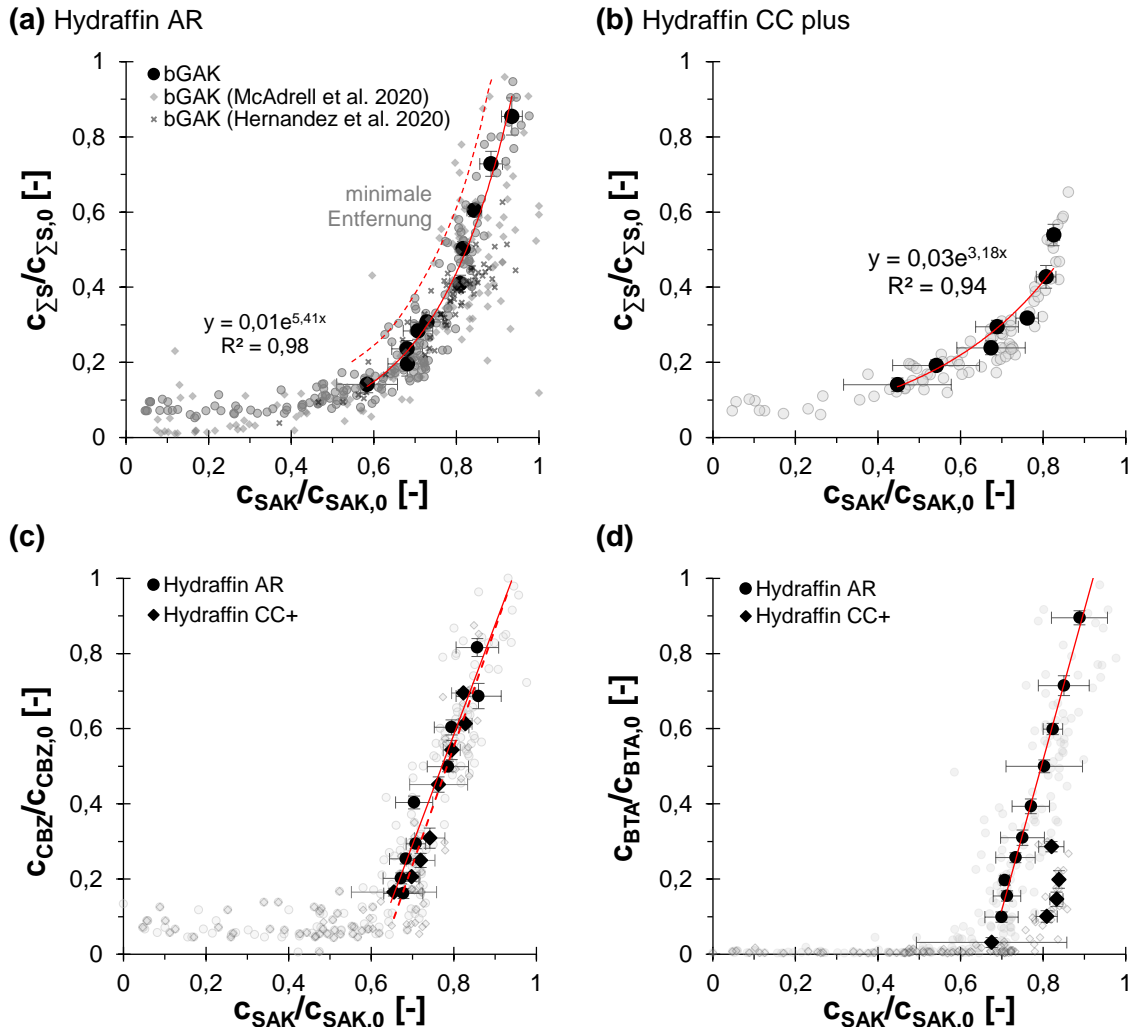


Abbildung 32: Zusammenhang der relativen SAK_{254nm} - und Spurenstoffentfernung basierend auf Wochen-Mischproben für eine mittlere Entfernung einer Summe von Substanzen (ΣS : Amisulprid, Benzotriazol, Candesartan, Carbamazepin, Citalopram, Diclofenac, Irbesartan, Metoprolol, Summe 4.5-Methyl-1H-benzotriazol, Venlafaxin) inklusive Vergleich mit bGAK (siehe Hernandez et al. (2020) und McArdell et al. (2020)) und ausgewählter Spurenstoffe (CBZ: Carbamazepin; BTA: Benzotriazol) in Abhängigkeit der Aktivkohle (a, c, d) Hydraffin AR (S1, S2, S4) und (b, c, d) Hydraffin CC plus (S3, S5)

4.3 Schlussfolgerungen

Die Untersuchungen des Kläranlagenablaufs zeigen die Notwendigkeit einer weitestgehenden Phosphor- und Feststoffentfernung vor GAK-Filtern auf. Anhand der Zusammensetzung der organischen Inhaltsstoffe eignet sich der Ablauf für eine adsorptive Behandlung, deren Notwendigkeit anhand der Präsenz von Spurenstoffen nachgewiesen wurde. Basierend auf den dargestellten Ergebnissen lassen sich die Schlussfolgerungen wie folgt zusammenfassen:

- sTP setzt sich zu 90 % aus sRP und zu 10 % aus sNRP zusammen. sNRP bestimmt mit $51 \pm 14 \mu g/l$ ($n = 201$) die minimale sTP-Ablaufkonzentration und verfügt über keinen Wochengang oder saisonalen Verlauf.

- Das Verhältnis gelöster oxidierbarer zu gelösten organischen Inhaltsstoffen (sCSB/DOC) lag bei $2,5 \pm 0,2$ ($n = 134$), wohingegen UV_{254nm}-absorbierende Inhaltsstoffe zu gelösten organischen Inhaltsstoffen (SUVA) ein Verhältnis von $2,0 \pm 0,2$ ($n = 134$) aufweisen. Die Summenparameter zeigen keinen Wochengang oder saisonalen Verlauf auf und werden nur durch Q/Q_{\max} beeinflusst. Der lineare Zusammenhang zwischen SAK_{254nm} und DOC wird mittels $DOC = 0,31 \cdot SAK_{254nm} + 2,20$ ($R^2 = 0,80$) beschrieben.
- Der abbaubare Anteil (nach $t = 7$ d) organischer Inhaltsstoffe liegt für DOC bei $21,5 \pm 8,2$ % und für oxidierbare Inhaltsstoffe bei $24,2 \pm 7,2$ % basierend auf dem sCSB. Ein Zusammenhang zwischen bDOC und bCSB mit BSB₅ wurde nicht festgestellt.
- 20 ± 3 % ($n = 7$) des DOC sind (mittels Hydrffin AR) nicht adsorbierbar. Die Porenradienverteilung der Aktivkohle führt zur Verschiebung der DOC-Fractionen. Mit Hydrffin CC plus liegt der nicht adsorbierbare Anteil bei 15 % ($n = 2$), wobei < 40 % im Vergleich zu Hydrffin AR mit > 50 % gut bis sehr gut ($K > 100$) adsorbierbar sind.
- Biologische Prozesse (mit adaptierter Biomasse) führen zur Abnahme der gut bis sehr gut adsorbierbaren DOC-Fractionen ($K > 100$), die in mäßig adsorbierbare Anteile ($K = 60$) überführt werden. Der nicht adsorptiv verfügbare DOC ($K = 0$) bleibt nahezu unverändert. Mittels Adsorptionsanalyse wurde eine konstante DOC-Fraktionierung ohne saisonalen Einfluss bei $DOC_0 = 5,8 \pm 0,9$ mg/l ($n = 7$) nachgewiesen.
- Die chromatographierbaren DOC- und SAK_{254nm}-Fractionen wiesen trotz unterschiedlicher DOC₀-Konzentrationen von 5,2 – 6,6 mg/l infolge von $Q/Q_{\max} = 0,30 - 0,58$ keine grundlegenden Änderungen auf. Der hydrophobe (6 – 21 %) und chromatographierbare Anteil des DOC liegt in vergleichbarer Größenordnung wie andere Abläufe kommunaler Kläranlagen.
- Spurenstoffspezifisch liegt eine Variation der Zulaufkonzentration geprägt durch biologische und sorptive Effekte durch spezialisierte Mikroorganismen in der biologischen Stufe vor. Anhand von Wo-MP ist die Abbildung der Belastung sowie Verfahrensbewertung äquivalent zu 7 · 24-h-MP möglich.
- Amisulprid, Benzotriazol, Candesartan, Carbamazepin, Citalopram, Diclofenac, Irbesartan, Metoprolol, Summe 4,5-Methyl-1H-benzotriazol, Venlafaxin ($\sum S$) Clarithromycin und Hydrochlorothiazid eignen sich als Indikatoren zur Prognose einer Vielzahl von Spurenstoffen, die mittels (biologisch wirksamer) GAK-Filter entfernt werden. Somit lässt sich anhand einer reduzierten Substanzanzahl ($n \leq 12$) die Spurenstoffentfernung mit $R > 0,9$ statistisch signifikant prognostizieren. Die Aktivkohle beeinflusst die stoffabhängige Entfernung stark ($p < 0,01$).
- Der SAK_{254nm} ist als verfahrensunabhängiger Surrogatparameter für die Überwachung der Spurenstoffentfernung geeignet. Trotz $c_{\text{Spurenstoff}} \ll c_{\text{DOC}}$ liegt spurenstoffspezifisch eine starke Korrelation zwischen der relativen SAK_{254nm}- und Spurenstoffentfernung bei (biologisch wirksamen) GAK-Filtern vor. Die biologische Aktivität in GAK-Filtern beeinflusst den spezifischen Zusammenhang, womit eine Unterschätzung der Spurenstoffentfernung bei der Prognose mittels der SAK_{254nm}-Abnahme vorliegt, wohingegen der Prozessparameter EBCT keinen Einfluss auf das Verhältnis nimmt.
- Die Korrelation der selektiven SAK_{254nm}-Abnahme mit der mittleren Entfernung einer Summe von Stoffen (wie $\sum S$ mit $n = 10$) weist hingegen eine geringere Einflussnahme durch biologische Prozesse auf. Für $c_{\sum S}/c_{\sum S,0} \leq 0,20 \pm 0,03$ ist eine relative SAK_{254nm}-Abnahme von $0,68 \pm 0,05$ (für Hydrffin AR) notwendig. Die Porenradienverteilung der Aktivkohle beeinflusst zudem das spezifische Verhältnis.

5 Untersuchungen zur weitestgehenden Phosphor- und Feststoffentfernung

5.1 Weitestgehende Phosphorentfernung

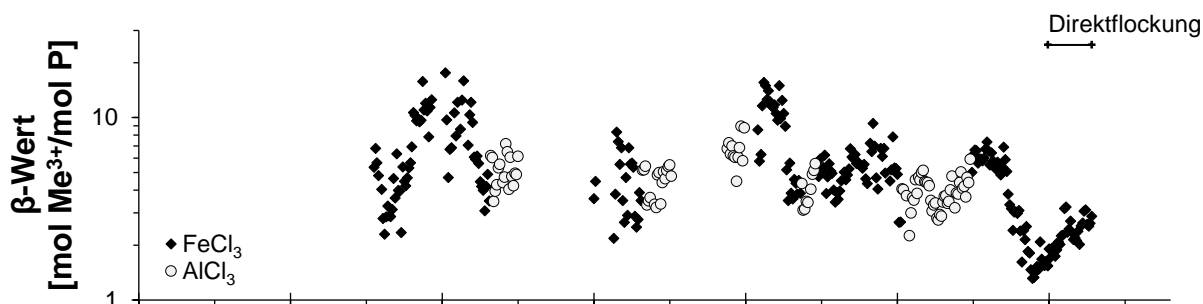
Im Rahmen der Untersuchungen zur weitestgehenden Phosphor- und Feststoffentfernung sind im vorliegenden Abschnitt die Ergebnisse der chemisch-physikalischen Entfernung der gelösten Phosphorfractionen mittels kationischer Fällmittel dargestellt. Hierbei sind folgende Aspekte fokussiert:

- technisch minimal erreichbare sRP- und sTP-Konzentrationen mittels Nachfällung
- Vergleich zwischen aluminium- und eisenhaltigen Fällmitteln im Hinblick auf die Effizienz der sRP-Entfernung
- spezifischer Fällmittelbedarf für sRP-Konzentrationen $< 100 \mu\text{g/l}$ im großtechnischen Maßstab über einen kontinuierlichen Langzeitbetrieb
- minimale sTP-Konzentration unter Berücksichtigung von sNRP sowie dessen Entfernbarkeit mittels aluminium- und eisenhaltiger Fällmittel
- Einflussfaktoren auf den spezifischen Fällmittelbedarf

5.1.1 Nachgeschaltete Phosphorentfernung mittels kationischer Fällmittel

In Abbildung 33 sind die Konzentrationsverläufe von sRP im Zu- und Ablauf der Flockungsstufe sowie der β -Wert unter Berücksichtigung des eingesetzten Fällmittels dargestellt. Die sRP-Ablaufkonzentration variierte bedingt durch die Fällmittelzugabe zwischen $< \text{BG}$ ($5 \mu\text{g/l}$) und $262 \mu\text{g/l}$, woraus ein spezifischer Fällmittelbedarf von bis zu $20 \text{ mol Me}^{3+}/\text{mol P}$ resultiert.

(a)



(b)

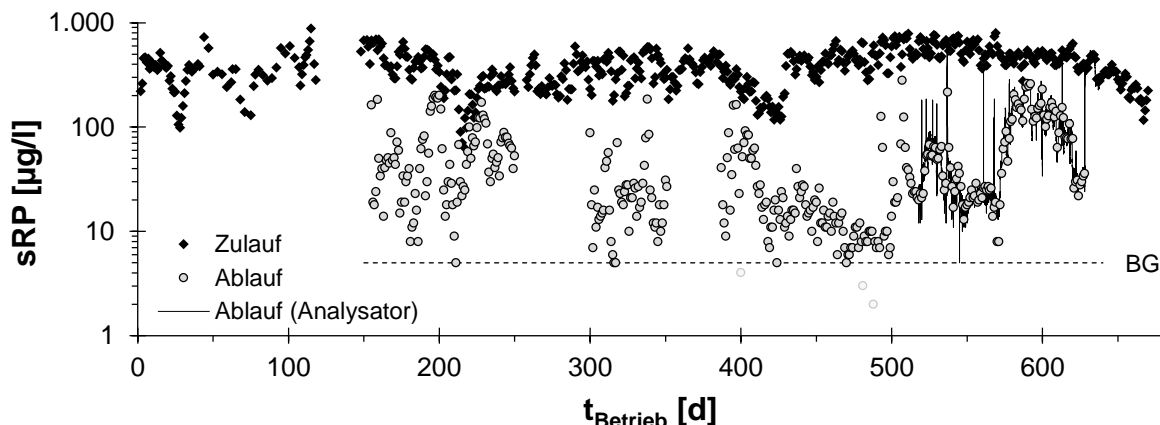


Abbildung 33: (a) Spezifischer Fällmittelbedarf (β -Wert) von Eisen(III)-chlorid (FeCl_3) oder Aluminium(III)-chlorid (AlCl_3) und (b) gelöster reaktiver Phosphor (sRP) im Zu- und Ablauf der Flockungsstufe sowie die sRP-Ablaufkonzentration erfasst mittels Online-Analysator (CA80PH, E+H)

Unabhängig von dem Fällmittelbedarf erschließt sich hieraus die Realisierbarkeit von sRP-Ablaufkonzentrationen $< 50 \mu\text{g/l}$ großtechnisch im kontinuierlichen Betrieb. Die phasenweise erhöhten sRP-Konzentrationen sind auf Anpassungen in der Fällmitteldosierung zur Abbildung unterschiedlicher β -Werte zurückzuführen. Die erzielten sRP-Ablaufkonzentrationen entsprechen den Ergebnissen von Benisch et al. (2011), deBarbadillo et al. (2010) und Dittrich et al. (1996), wobei ein geringerer β -Wert aufgrund der Einmischung des Fällmittels notwendig ist, vgl. Tabelle 1. Zur Erreichung betriebssicherer Ablaufkonzentrationen wird der Steuerung und Regelung anhand der Untersuchung eine essentielle Bedeutung zugeschrieben.

Im Zuge parallellaufender Untersuchungen wurde die Eignung von Online-Analysatoren (basierend auf der Vanadat-Molybdat- oder Molybdänblau-Methode) für die Bestimmung von sRP-Konzentrationen $\geq 30 \mu\text{g/l}$ nachgewiesen. Abbildung 33 (b) zeigt den Verlauf der sRP-Ablaufkonzentrationen mittels Analysator (Molybdänblau-Methode) und 24-h-MP, wobei erst ab $< 30 \mu\text{g/l}$ eine signifikante Abweichung zu den Laborergebnissen festgestellt werden konnte.

Abbildung 34 stellt die Konzentrationsverläufe von sTP und sNRP im Zu- und Ablauf der Flockungsstufe dar. Eine deutliche Unterschreitung $< 100 \mu\text{g/l}$ wurde ebenfalls für sTP erreicht. Bedingt durch die sukzessive Verschärfung der Anforderungen an die Ablaufqualität, ist zur Erreichung von geringen sTP-Konzentrationen die Fraktion des sNRP relevant. Eine effiziente sNRP-Entfernung ist durch die Flockungsstufe nicht gegeben (Bratby, 2016), womit die minimale sTP-Konzentration limitiert ist. Bedingt durch die überstöchiometrische Zugabe von Fällmitteln und die daraus resultierenden Fällungs- und/ oder Adsorptionsprozesse, wurde eine unspezifische Entfernung von sNRP festgestellt.

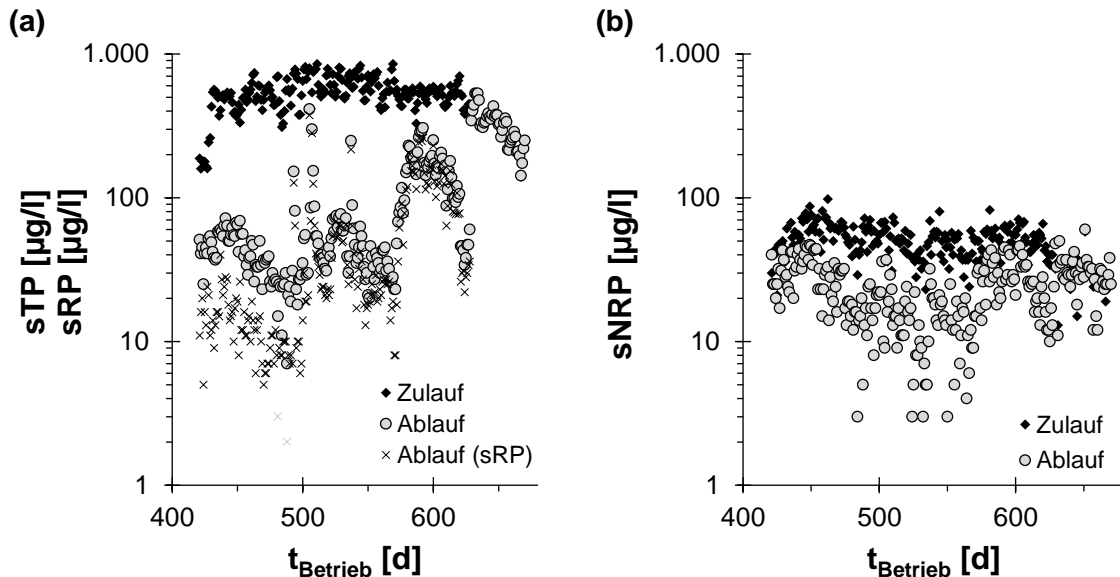


Abbildung 34: (a) Gelöster Phosphor (sTP) sowie gelöster reaktiver Phosphor (sRP) und (b) gelöster nicht reaktiver Phosphor (sNRP) im Zu- und Ablauf der Flockungsstufe

Scherrenberg et al. (2008) und Scherrenberg, Menkveld, et al. (2011) konnten zeigen, dass eine sNRP-Entfernung mit dem Anstieg von pNRP durch die Flockungsstufe einhergeht. Stevens et al. (1982) führten den Anstieg von pNRP auf kolloidalen NRP oder die Sorption an kolloidale Substanzen in der Flockungsstufe zurück. Miehe (2010) zeigte, dass die Unterscheidung von echt gelöstem und kolloidal gelöstem Phosphor nur in einer von drei untersuchten Kläranlagen einen Unterschied von 11 % brachte. In labortechnischen Flockungsversuchen wies Miehe

(2010) nach, dass trotz hoher Dosiermengen ($0,18 - 0,25 \text{ mol Fe/m}^3$) maximal 60 % von sNRP (unabhängig von der Ausgangskonzentration) entfernt wurden.

Abbildung 35 stellt die sNRP-Konzentration im Zu- und Ablauf der Flockungsstufe dar, woraus die Entfernung deutlich wird. Die dargestellte Reduzierung von sNRP ist bedingt durch die Berücksichtigung der NRP-Fraktion zwischen $0,45 \mu\text{m}$ und $0,001 \mu\text{m}$ als konservativ einzuordnen. Entgegen Miehe (2010) konnte kein eindeutiger Zusammenhang zwischen der sNRP-Entfernung und dem β -Wert festgestellt werden. Bei erhöhtem Fällschlammfall erfolgte ein Anstieg der Entfernung von sNRP, vgl. Abbildung 35 (b).

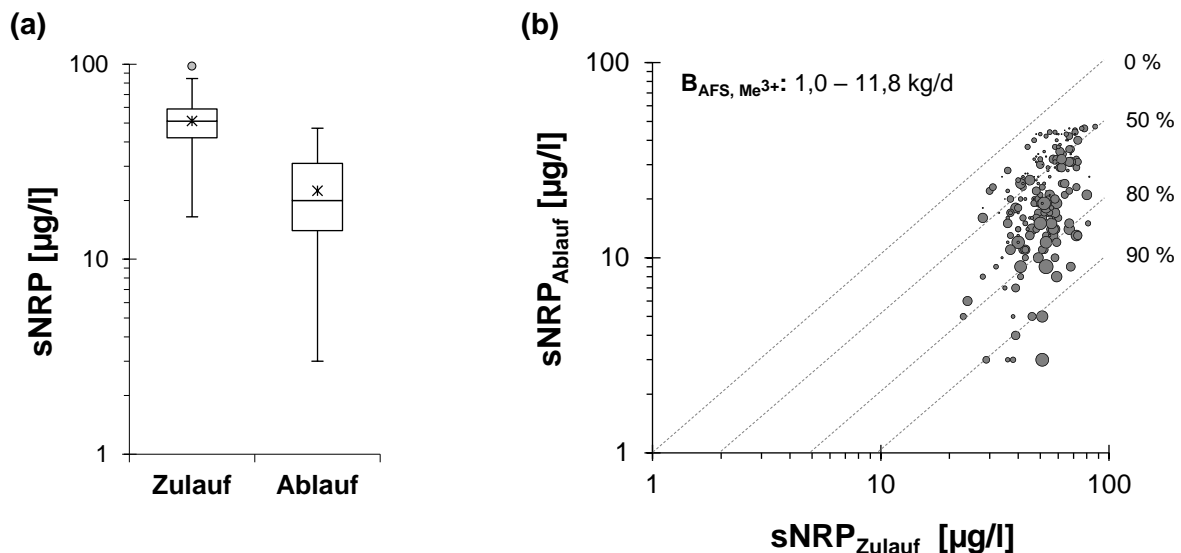


Abbildung 35: Vergleich der sNRP-Konzentration im Zu- und Ablauf ($n = 201$) der Flockungsstufe (a) als Box-Plot und (b) in Abhängigkeit des Fällschlammfalls ($\text{BAFS}_{\text{Me}^{3+}}$)

Eine Verkürzung der Flockungszeit auf $< 5 \text{ min}$ (Direktflockung) beeinflusst die sNRP- sowie sRP-Entfernung nicht. Trotz der nicht differenzierten sNRP-Entfernung durch die Zugabe von aluminium- oder eisenhaltigen Fällmitteln wird die minimale sTP-Konzentration von sNRP bestimmt. Durchschnittlich lag die sNRP-Konzentration bei $51 \mu\text{g/l}$ im Ablauf der Kläranlage und konnte auf $22 \mu\text{g/l}$ durch Fällungs- und Flockungsprozesse minimiert werden. Zur Verifizierung sind angepasste Messungen im Hinblick auf die Sensitivität des Messverfahrens unter Berücksichtigung von kolloidal vorliegendem sNRP notwendig.

Abbildung 36 stellt den Einfluss der Fällmitteldosierung auf die Entfernung des $\text{SAK}_{254\text{nm}}$ sowie auf die Färbung dar. Hierbei wird deutlich, dass mit steigender Fällmittelzugabe und unabhängig von dem eingesetzten Fällmittel die $\text{SAK}_{254\text{nm}}$ -Entfernung sowie Entfärbung zunimmt. Durch den überstöchiometrischen Fällmitteleinsatz werden größere Moleküle mit geringer Affinität zur Adsorption entfernt (Zheng et al., 2012) und kleine Moleküle mit hoher Adsorptionsaffinität, die maßgeblich für die konkurrierende Adsorption sind (Zietzschmann, Worch, et al., 2014), bleiben zurück (Zoschke et al., 2011). Bei einer Me^{3+} -Zugabe $> 75 \text{ mmol/m}^3$ wurde maximal eine 25 %ige Entfernung des $\text{SAK}_{254\text{nm}}$ sowie sCSB ermittelt, wobei die Reduzierung der Färbung (bei 436 nm) bis zu 40 % betrug. Altmann et al. (2015) wiesen durch die Nachfällung mittels FeCl_3 und 10 mg Fe/l eine Reduzierung der $\text{UV}_{254\text{nm}}$ -absorbierbaren Substanzen von 30 % respektive des DOC von 21 % nach. Bei 4 mg Fe/l betrug die Entfernung des DOC lediglich 10 % und bestätigt den Zusammenhang mit der Me^{3+} -Zugabe. Eine (signifikante) Entfernung der untersuchten Spurenstoffe durch die (überstöchiometrische) Fällmitteldosierung konnte nicht festgestellt werden, sodass die

Ergebnisse von Mieke (2010) und Altmann et al. (2015) bestätigt wurden. Eine Entfernung von Spurenstoffen durch Flockungsprozesse konnte ebenfalls in der Trinkwasseraufbereitung nicht nachgewiesen werden (Ternes et al., 2002).

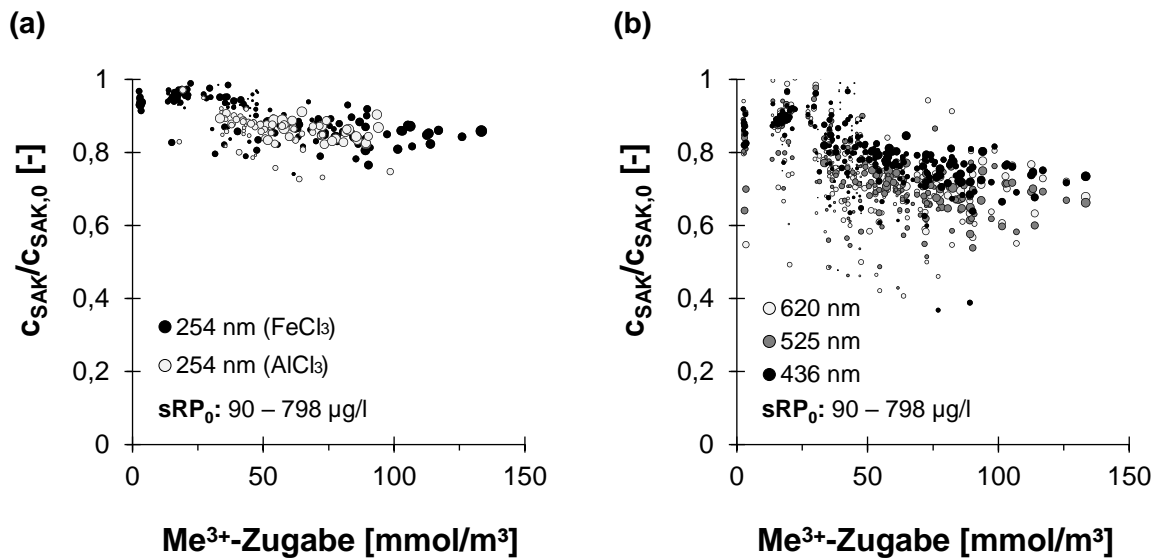


Abbildung 36: Einfluss der Nachfällung auf (a) den spektralen Absorptionskoeffizienten (SAK) bei 254 nm sowie (b) die Färbung (bei 436, 525 und 620 nm) in Abhängigkeit der Fällmittelzugabe (Me^{3+}) und der Zulaufkonzentration an gelöstem reaktiven Phosphor (sRP_0)

Die Spurenstoffentfernung variiert stark in Abhängigkeit der Stoffeigenschaften und der Fällmittelzugabe (Alexander et al., 2012). An Fällschlamm und weitere partikuläre Stoffe adsorbierte Spurenstoffe (Carballa et al., 2005) werden durch nachgeschaltete Filtrationsverfahren entfernt. Durch den Fällmitteleinsatz erfolgt zudem eine Erhöhung der Chlorid- und/ oder Sulfat-Konzentrationen in der flüssigen Phase, die jedoch bei kommunalen Kläranlagen nicht zu einer Überschreitung der Zielwerte nach OGewV (2016) im Gewässer führt. Zudem ist mit einer Verringerung von $K_{S4,3}$ zu rechnen. Die Unterschreitung von 1,5 mmol/l tritt im Fall von maximalem Mischwasserabfluss auf. Die langfristigen Auswirkungen des Eintrags von Schwermetallen sowie Chlorid oder Sulfat infolge des Fällmitteleinsatzes auf die aquatische Umwelt bedarf weitergehender Untersuchungen. Anhand der untersuchten Spülwasserproben aus den nachgeschalteten GAK-Filtern sowie des Anstiegs der Al- oder Fe-Konzentration in den Phasen der Fällmittelzugabe, ist mit einem Eintrag in die aquatische Umwelt zu rechnen, vgl. Abschnitt 6.2.2.

5.1.2 Fällmittelbedarf, Einflussfaktoren und Schlammanfall der Phosphorentfernung

Der Zusammenhang zwischen der Zugabe von kationischen Fällmitteln und der sRP -Konzentration im Ablauf ist Abbildung 37 (a) zu entnehmen. Die Untersuchungen zeigen, dass der stöchiometrische Zusammenhang zwischen der Fällmittelzugabe und der entfernten sRP -Konzentration nicht mehr vorliegt (Bratby, 2016). Mit abnehmender Ausgangskonzentration und Zielkonzentration steigt der β -Wert. Zur Minimierung von $sRP < 50 \mu g/l$ ist eine überstöchiometrische Fällmittelzugabe (unabhängig von dem Fällmitteltyp) $> 3 - 5 \text{ mol } Me^{3+}/\text{mol P}$ erforderlich. Der dargestellte überstöchiometrische Zusammenhang entspricht den in Tabelle 1 zusammengefassten Literaturwerten aus halb- und großtechnischen Untersuchungen. Infolge der Rückführung des Fällschlammes in die Flockungsstufe ist mit einer Minderung des β -Wertes zu rechnen, vgl. Maher et al. (2015), Tchobanoglous et al. (2014), Wedi et al. (1992).

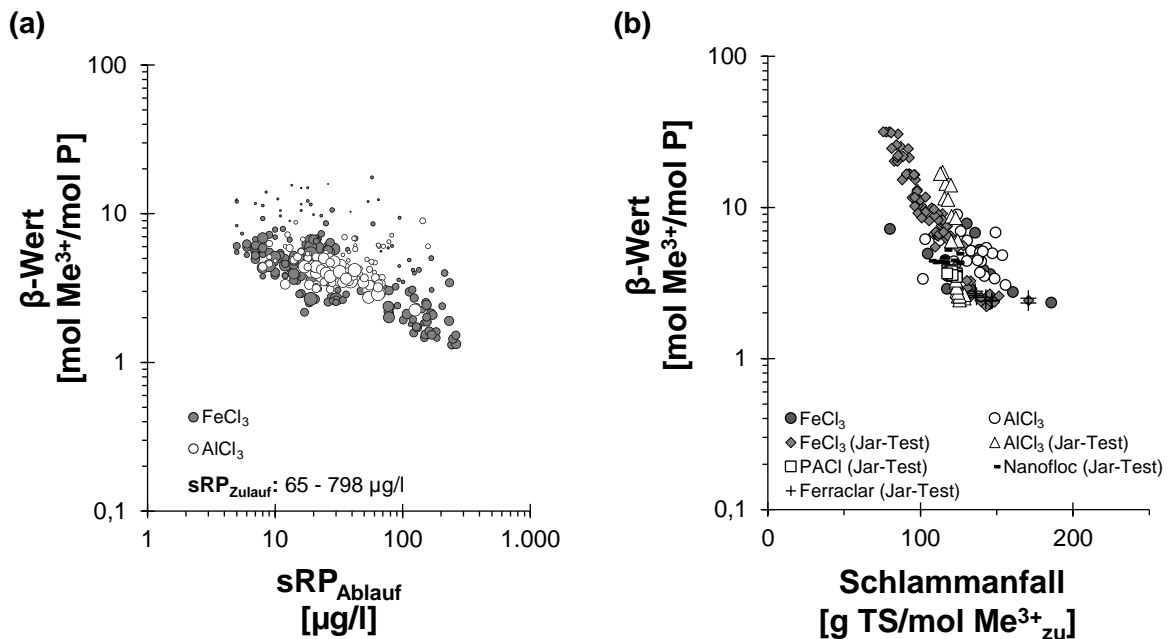


Abbildung 37: Spezifischer Fällmittelbedarf (β -Wert) in Abhängigkeit (a) der sRP-Konzentration (im Zu- und Ablauf) für FeCl_3 ($n = 222$) und AlCl_3 ($n = 108$) sowie (b) des spezifischen Schlammfalls infolge der Phosphorentfernung basierend auf Pilotversuchen und Jar-Tests modifiziert nach Fundneider, Alejo, et al. (2019)

Durch die Einführung der Nachfällung ist ein effektiverer Einsatz des Fällmittels möglich, sodass trotz eines β -Wertes $> 3 \text{ mol Me}^{3+}/\text{mol P}$ mit keiner signifikanten Steigerung des Gesamtbedarfs an Fällmittel zu rechnen ist. Die Streuung des β -Wertes in Abbildung 37 (a) ist auf Abwasserzusammensetzung, charakterisiert über die sRP-Zulaufkonzentration, pH-Wert (Sedlak, 1991; Szabó et al., 2008), Säurekapazität ($K_{\text{S}4,3}$), Temperatureinflüsse sowie organische Wasserinhaltsstoffe (Szabó et al., 2008) zurückzuführen.

Der β -Wert in Kombination mit der Menge an entferntem sRP beeinflusst maßgebend den spezifischen Schlammfall. Abbildung 37 (b) zeigt den spezifischen Schlammfall in Abhängigkeit des β -Wertes sowie verschiedener Fällmittel. Unabhängig von dem eingesetzten Fällmittel nimmt der spezifische Schlammfall mit zunehmendem β -Wert im untersuchten Bereich zwischen $2 - 30 \text{ mol Me}^{3+}/\text{mol P}$ ab. Der spezifische Schlammfall durch die weitestgehende sRP-Entfernung bei $3 - 5 \text{ mol Me}^{3+}/\text{mol P}$ liegt zwischen $110 - 150 \text{ g AFS/mol Me}^{3+}$ (Veldkamp, 1985; Wedi, 1995; Wedi et al., 1992) und entspricht den Angaben nach DIN EN 12255-13 (2003), wobei pro Gramm Al 4 g AFS respektive pro Gramm Fe 2,8 g AFS anfallen. Basierend auf dem spezifischen Schlammfall wurde die Feststoffflächenbelastung infolge der sRP-Fällung für nachgeschaltete Filtrationsverfahren ermittelt.

Basierend auf dem RF-Algorithmus konnten die Einflussfaktoren des β -Wertes identifiziert werden. Maßgeblich im Zulauf zur Flockungsstufe sind demnach $\text{sRP} > \text{pH} > \text{Temperatur}$. Unter Einbeziehung der Einflussparameter im Ablauf zur Flockungsstufe kommt es zu einer Verschiebung der Reihenfolge, wobei sRP im Zulauf weiterhin maßgebend ist, siehe Abbildung 38 (b). Die Klassifikation in Abbildung 38 (c) zeigt, dass sich die analysierten Daten nicht in zwei getrennte Klassen gruppieren lassen. Hieraus lässt sich ableiten, dass kein signifikanter Unterschied zwischen AlCl_3 und FeCl_3 in Bezug auf den spezifischen Fällmittelbedarf besteht. Die Klassen werden stattdessen maßgeblich durch die Temperatur und sRP im Zulauf beeinflusst. AlCl_3 und FeCl_3 liefern demnach vergleichbare Ergebnisse, wobei ein direkter

Vergleich bedingt durch die unterschiedlichen Einsatzphasen (siehe Abbildung 33) abschließend nicht möglich ist. Die Untersuchungen von Szabó et al. (2008) bestätigen, dass aluminium- und eisenhaltige Fällmittel eine ähnliche und vorpolymerisierte Fällmittel (wie PACl) eine geringere Effektivität zur sRP-Entfernung aufweisen. Die von Zheng et al. (2012) beobachtete effizientere sRP-Entfernung durch FeCl_3 im Vergleich zu AlCl_3 , lässt sich nicht bestätigen.

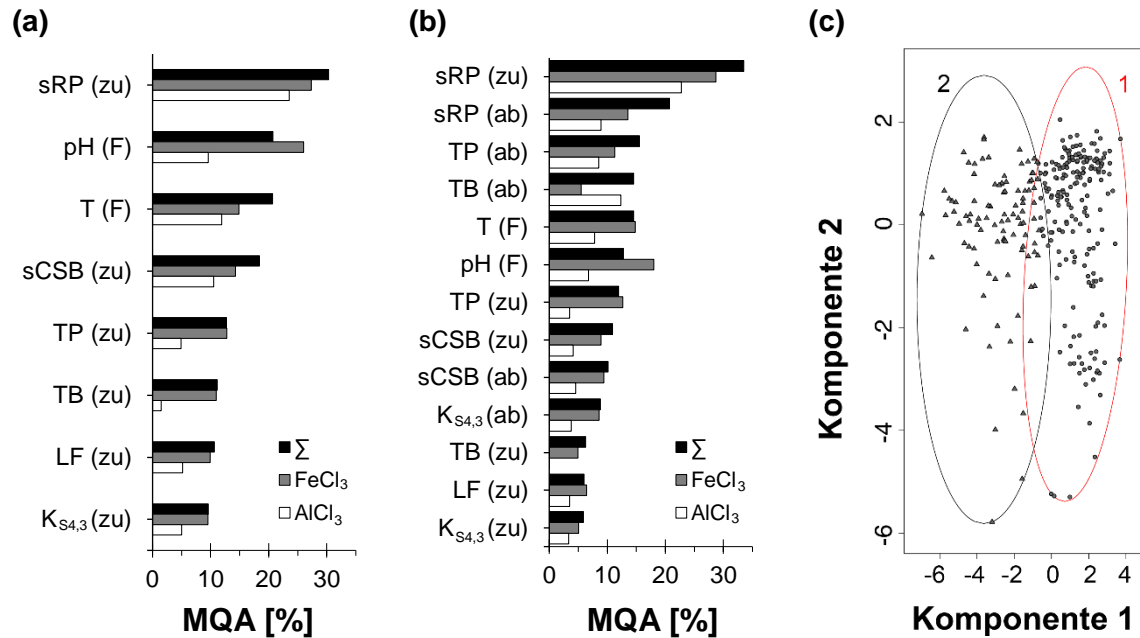


Abbildung 38: Ranking der Einflussparameter für den spezifischen Fällmittelbedarf im (a) Zulauf (zu) und (b) Ablauf (ab) der Flockungsstufe (F) für Eisen(III)-chlorid (FeCl_3 , $n = 222$) und Aluminium(III)-chlorid (AlCl_3 , $n = 108$) dargestellt anhand der Mittleren quadratischen Abweichung (MQA) sowie (c) Klassifikation der Untersuchungsergebnisse für die eingesetzten Fällmittel modifiziert nach Fundneider, Alejo, et al. (2019)

5.2 Tuchfiltration zur weitestgehenden Feststoffentfernung

Im Folgenden wird auf die TF zur Entfernung von Feststoffen sowie partikulär gebundenen Stoffen eingegangen. Zudem erfolgt ein Vergleich mit der MF respektive UF sowie das Aufzeigen von Synergien im Kontext der weitergehenden Abwasserbehandlung. Der Schwerpunkt liegt auf:

- Leistungsvergleich verschiedener Polstoffe im Hinblick auf die Ablaufqualität
- Einfluss des Fällmitteleinsatzes auf den Filtrationsprozess sowie das Filtermedium
- Energiebedarf sowie Spülwasseranfall in Abhängigkeit der Feststoffflächenbelastung
- Vergleich der Ablaufqualität, Energie- und Ressourcenbedarf mit der MF und UF
- Synergieeffekten der Tuchfiltration und membranbasierten Verfahren

5.2.1 Leistungsnachweis der Ablaufqualität mit Mikro- und Ultrafaser-Polstoff

Abbildung 39 stellt die v_F , Feststoffflächenbelastung (B_{TS}), Trübung im Zu- und Ablauf sowie die eingesetzten Polstoffe (PES-14, PES-14-DW und UFH-12) dar. Die in Abbildung 39 (b) dargestellten spezifischen Feststofffrachten basieren auf Tagesmittelwerten, sodass bei Stoßbelastungen phasenweise ein höherer B_{TS} vorlag.

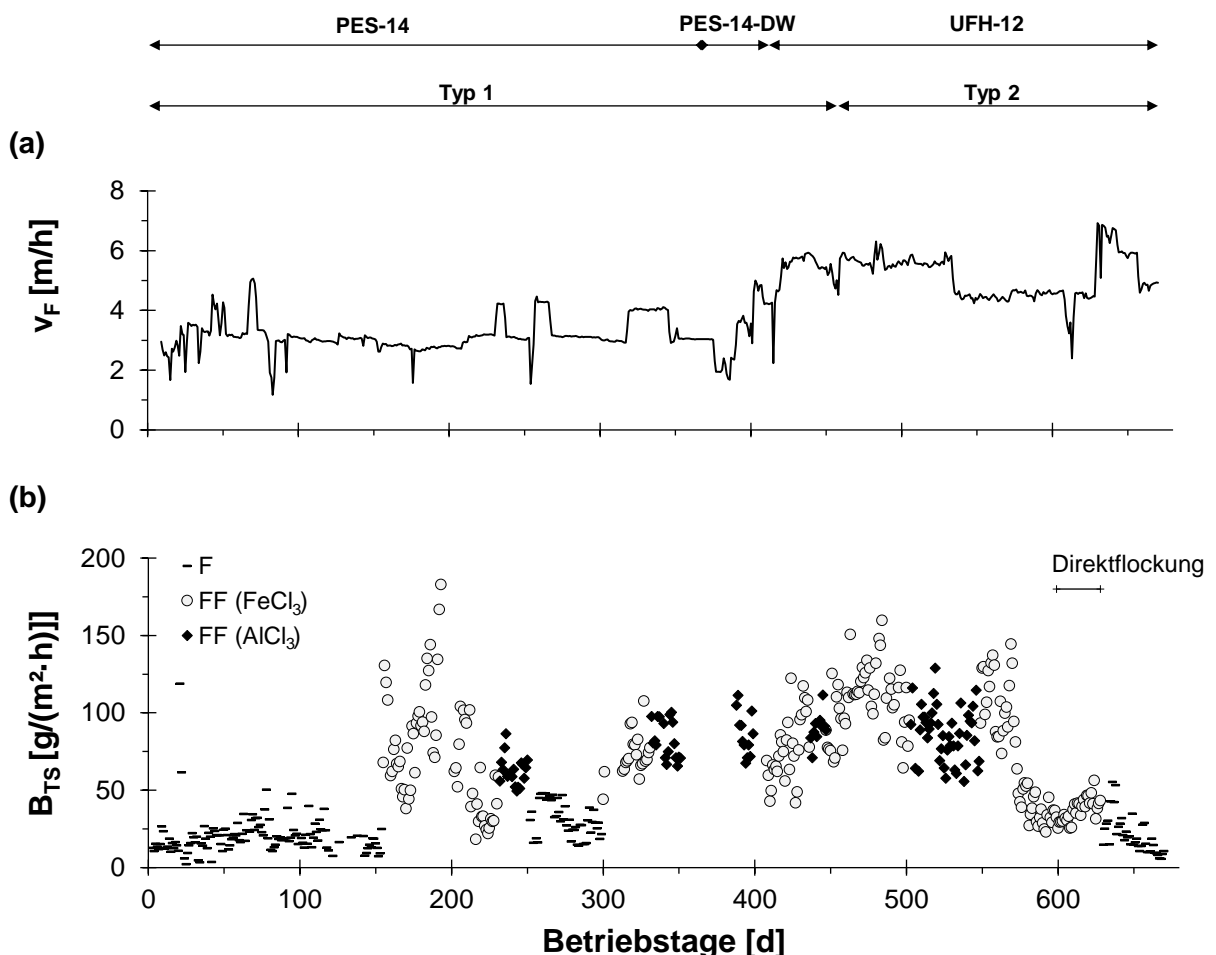


Abbildung 39: (a) Filtergeschwindigkeit (v_F) und (b) Feststoffflächenbelastung (B_{TS}) beim Betrieb der Filtration ohne (F) und mit Fällmittelzugabe (FF) sowie die eingesetzten Polstoffe (PES-14, PES-14-DW und UFH-12) und Absaugbalken (Typ 1, Typ 2)

Unabhängig von v_F (PES-14: 1,2 – 5 m/h; UFH-12: 2,2 – 7,0 m/h), B_{TS} (PES-14: 2 – 183 (345) g/(m²·h); UFH-12: 6 – 160 g/(m²·h)) und den eingesetzten Polstoffen betrug die

Trübung im Ablauf $\ll 2$ FNU, wobei ein Unterschied zwischen Mikro- und Ultrafaser-Polstoff deutlich wird, siehe Abbildung 40. Die Trübung lag im arithmetischen Mittel für PES-14 bei $0,76 \pm 0,22$ FNU ($n = 314$) und im Vergleich zu UFH-12 mit $0,49 \pm 0,17$ ($n = 275$) um etwa 36 % höher.

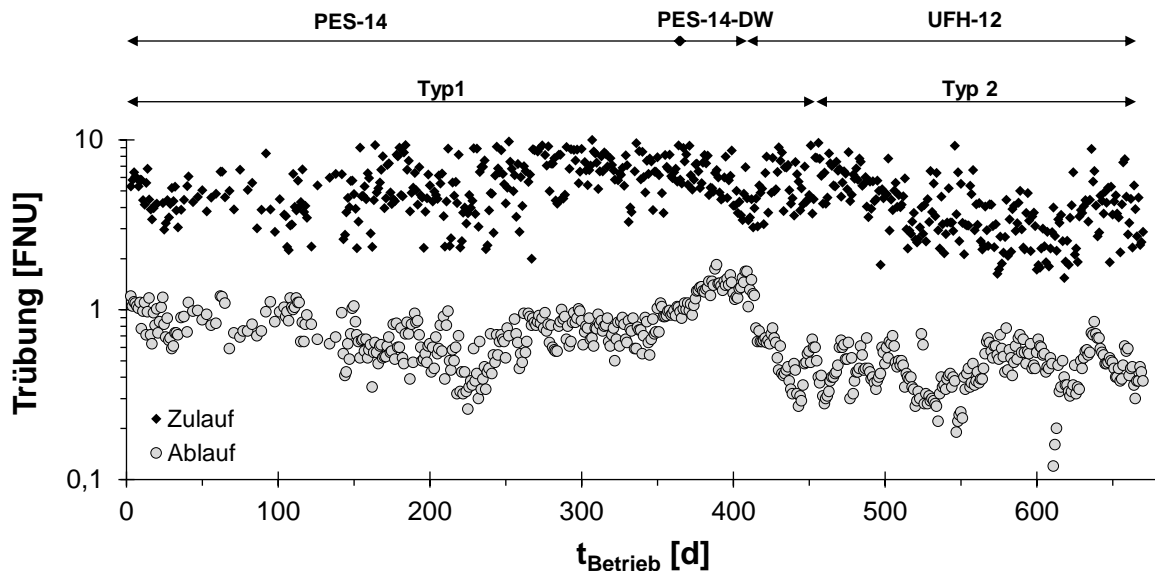


Abbildung 40: Trübung im Zu- und Ablauf sowie die eingesetzten Polstoffe (PES-14, PES-14-DW und UFH-12) und Absaugbalken (Typ 1, Typ 2)

Abbildung 41 zeigt die Trübung im Zu- und Ablauf während des Einsatzes von PES-14 (a, b) und UFH-12 (c, d) basierend auf kontinuierlicher Messung mittels Trübungssonden. Bei steigender Trübung im Zulauf werden die Zyklen bis zur Filterreinigung verkürzt, bis die TF in Dauerreinigung übergeht. Die Trübungsspitzen im Ablauf während des Einsatzes von PES-14 (siehe Abbildung 41 (a) und (b)) sind auf den Abtrag des Filterkuchens infolge der Absaugung des Polstoffes zurückzuführen. Bei der Realisierung von mehreren Filtereinheiten durch die Parallelschaltung und der daraus resultierenden Vermischung der Abläufe ist dieser Effekt nicht sichtbar.

Bedingt durch die etwa 6-fach größere Filteroberfläche sowie das feinere Polstoffgewebe von UFH-12 ist die Ausprägung von Trübungsspitzen nach der Filterreinigung im Vergleich zu PES-14 minimal. Der Einsatz von Fällmitteln zur sRP-Entfernung hat ebenfalls, durch die Steigerung der Feststoffbelastung und der damit verbundenen Ausbildung eines Filterkuchens, einen positiven Effekt auf die Ablaufqualität, vgl. Abbildung 41 (c, d, bei $t > 8$ h). Über den Untersuchungszeitraum kam es, bedingt durch Schlammabtrieb in der Nachklärung, zu Stoßbelastungen für die TF. Die Ablaufqualität wird durch Stoßbelastungen nur minimal beeinträchtigt und hängt maßgeblich von der Intensität, Dauer sowie der Flockenstruktur/-größe und den eingesetzten Polstoffen ab (Grabbe, 1998). Abbildung 41 (c, d) zeigt exemplarisch den Einfluss auf die Ablaufqualität. Trotz einer Zulauftrübung von etwa 100 FNU, lag die Ablaufqualität $\ll 1,5$ FNU (bei $v_F = \text{konstant}$) und somit die Entfernung bei $> 98,5$ %. Die AFS-Ablaufkonzentration konnte konstant < 2 mg/l (PES-14) respektive < 1 mg/l (UFH-12) und demnach unterhalb der Bestimmungsgrenze nach DIN 38409-2 (1987) gehalten werden. Für PES-14 wurde eine AFS-Konzentration von $0,53 \pm 0,34$ mg/l ($n = 124$) ermittelt, die im Vergleich zu UFH-12 mit $0,31 \pm 0,19$ ($n = 155$) um etwa 40 % höher lag. Dies spiegelte sich ebenfalls in den Trübungsergebnissen wider.

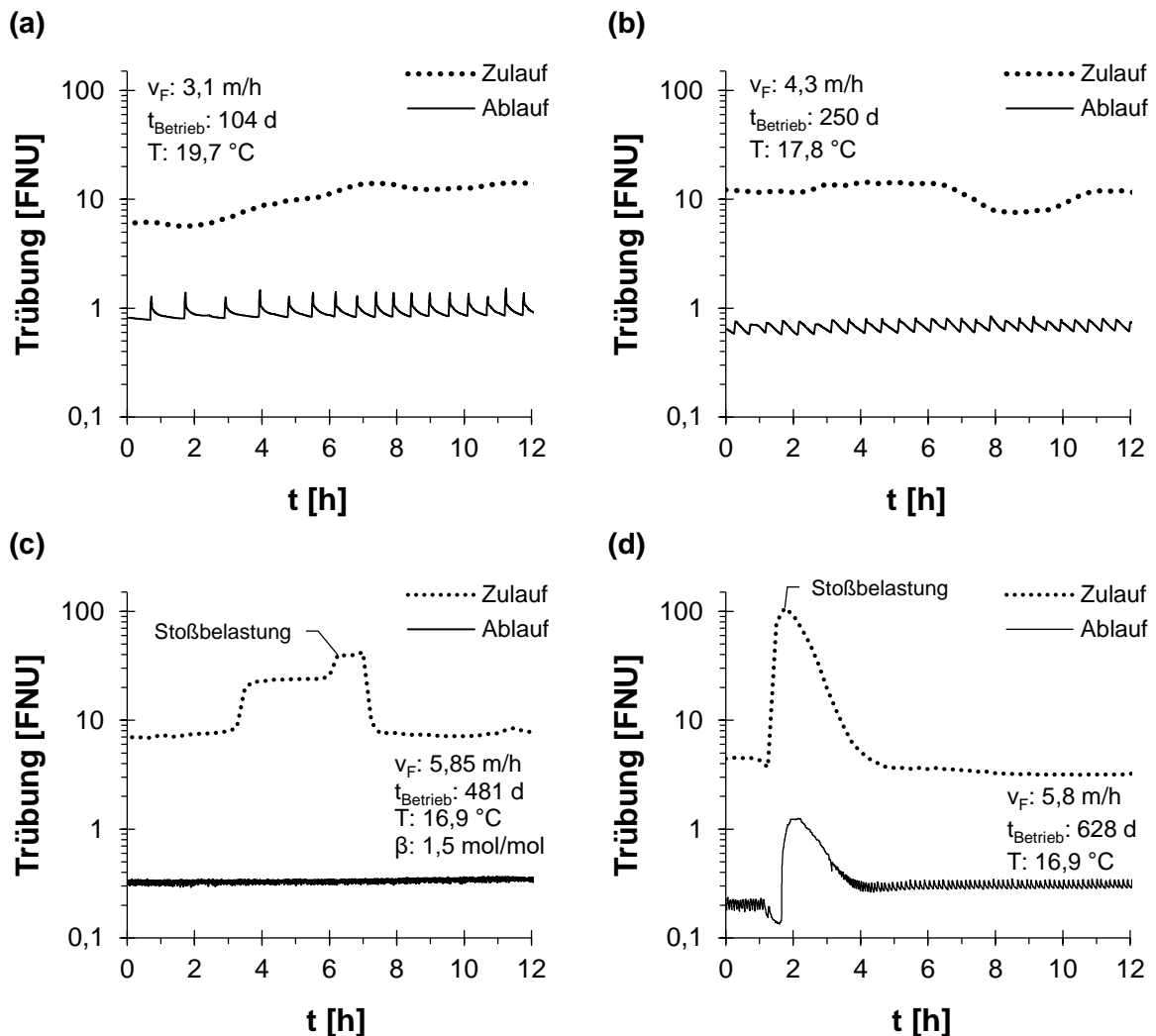


Abbildung 41: Trübung im Zu- und Ablauf, erfasst mittels Online-Sonden (Zulauf: SOLITAX; Ablauf: Trubimax CUS51D und CUS52D), der Tuchfiltration mit (a, b) PES-14 und (c, d) UFH-12 als Filtermedium

Abbildung 42 stellt den direkten Vergleich der Zu- und Ablaufwerte für die Trübung in Abhängigkeit von v_F , B_{TS} und Temperatur sowie die AFS-Konzentrationen dar. Hierbei wird parameterunabhängig deutlich, dass mittels UFH-12 eine signifikant höhere Entfernung im Vergleich zu PES-14 besteht. Maßgeblich beeinflusst die Faser Oberfläche den Rückhalt partikulärer Wasserinhaltsstoffe und erklärt den verbesserten Rückhalt von UFH-12 bei etwa 6-fach größerer Faser Oberfläche. Die AFS-Konzentration respektive Trübung im Zulauf nimmt keinen signifikanten Einfluss auf die Ablaufwerte und bestätigt die Ergebnisse von Grabbe (1998). Ein Zusammenhang zwischen der v_F und B_{TS} auf die Trübungsreduzierung konnte nicht festgestellt werden. Im Gegenteil, bei höherer B_{TS} ist eine verbesserte Abscheidung von Trübstoffen zu beobachten. Infolge der Anlagerung von partikulär gebundenen Stoffen auf der Filteroberfläche erhöhte sich der Wirkungsgrad über den Filtrationszyklus, wobei das Filtrationsintervall verkürzt wurde (Grabbe, 1998). Die Untersuchungen von Miehe (2010) bei Raumfiltern verdeutlichen die Unabhängigkeit der Filterwirkung und -geschwindigkeit (5,5 – 10 m/h) sowie die Erreichbarkeit der AFS-Konzentrationen $< 1 \text{ mg/l}$. Unter Beachtung des 80-Perzentil wurden AFS-Konzentrationen von 0,5 mg/l erreicht. Ein Vergleich der Trübung im Ablauf (mit und ohne Zugabe von Fällmitteln) zeigte, dass eine erhöhte Feststoffbelastung zu geringeren Ablaufkonzentrationen führt, wohingegen bei sinkender Wassertemperatur und gleichbleibender Trübung im Zulauf eine Zunahme der Trübung im Ablauf resultiert. Der Effekt

ist auf verminderte biologische Prozesse an der Faseroberfläche zurückzuführen, infolgedessen höhere Ablaufwerte in Phasen niedriger Temperatur ($< 12\text{ }^{\circ}\text{C}$) zu verzeichnen sind. Der Polstoff PES-14-DW wies, wie in den Untersuchungen von Virgadamo Olivia et al. (2007), eine antimikrobielle Beschichtung auf, zeigte jedoch im Vergleich zu PES-14 einen verminderten Rückhalt der Trübung auf. Bedingt durch $v_F \gg 1\text{ m/h}$ und der daraus resultierenden Kontaktzeit wurde die Untersuchung des Polstoffes nicht weiterverfolgt und ist im Folgenden nicht weiter berücksichtigt.

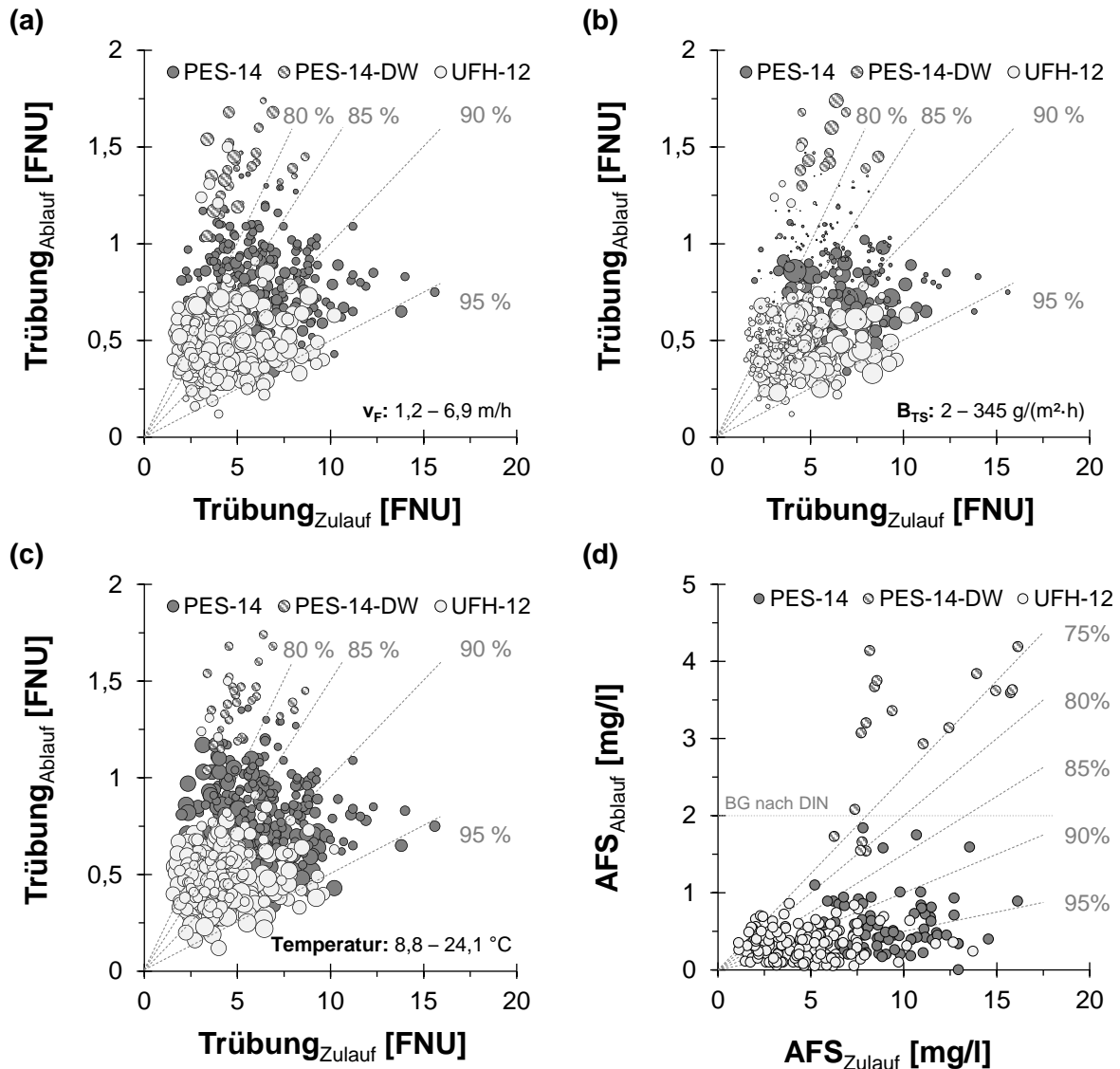
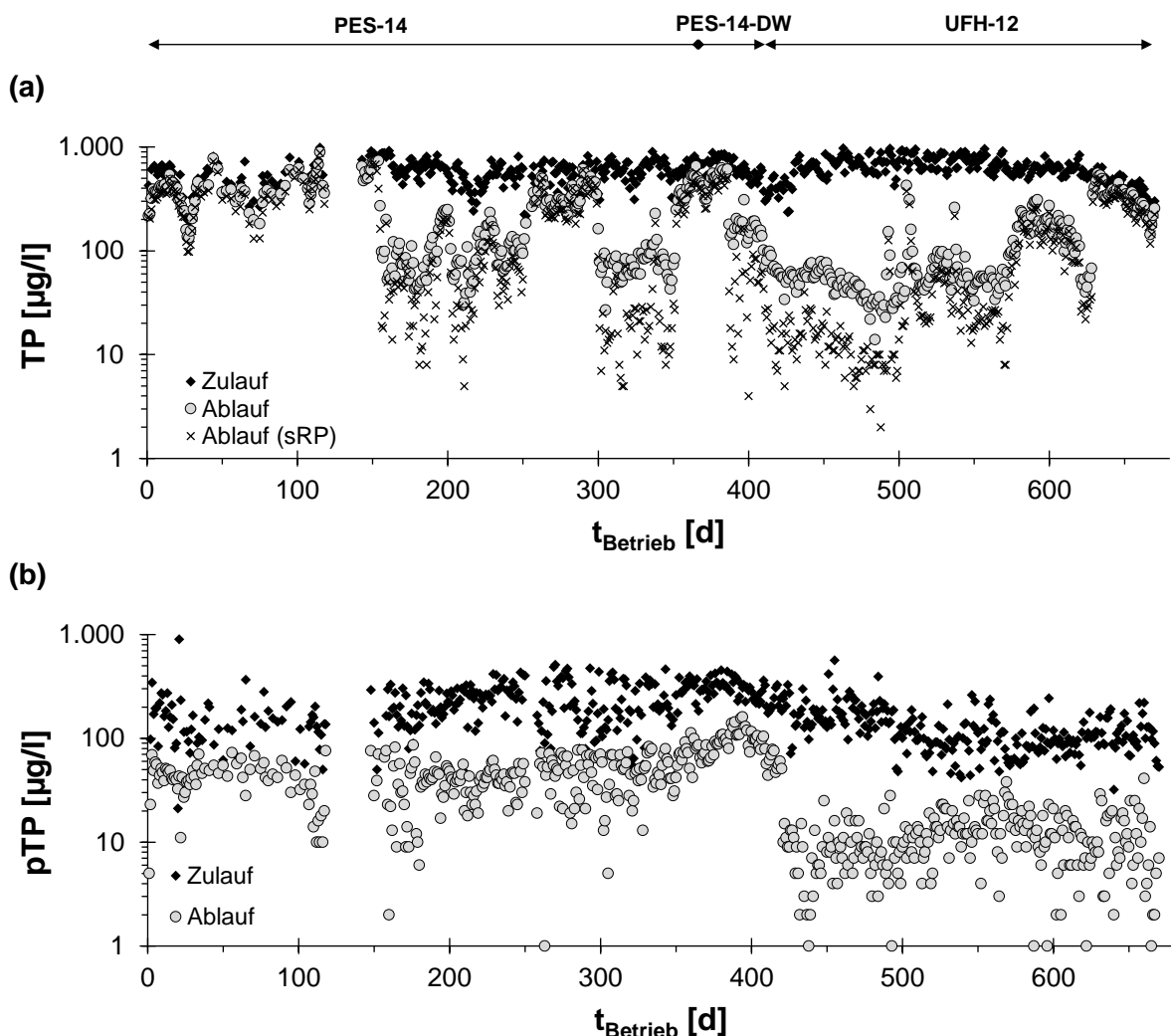


Abbildung 42: Vergleich der Zu- und Ablaufwerte der Tuchfiltration anhand der Trübung unter Berücksichtigung der (a) Filtergeschwindigkeit (v_F), (b) Feststoffflächenbelastung (B_{TS}), (c) Abwassertemperatur und (d) der abfiltrierbaren Stoffe (AFS) für die eingesetzten Polstoffe (PES-14, PES-14-DW und UFH-12) basierend auf 24-Stunden-Mischproben (Fundneider, Alejo, et al., 2019)

Geringe TP-Ablaufkonzentrationen resultieren aus der weitestgehenden sTP- und pTP-Entfernung. Abbildung 43 stellt die TP- sowie pTP-Konzentration im Zu- und Ablauf der TF dar. Die durchschnittliche pTP-Konzentration im Ablauf lag bei PES-14 mit $46 \pm 21\text{ }\mu\text{g/l}$ ($n = 293$) im Vergleich zu UFH-12 mit $13 \pm 11\text{ }\mu\text{g/l}$ ($n = 279$) um etwa 72 % höher. Abbildung 43 (b) verdeutlicht den verbesserten Rückhalt von pTP, bedingt durch das feinere Polstoffgewebe.

Während des Betriebs der Flockungsfiltration konnte unabhängig von den eingesetzten Mikro- (PES-14) und Ultrafaser (UFH-12) Polstoffen sowie dem Fällmittel gezeigt werden, dass eine

TP-Konzentration $< 100 \mu\text{g/l}$ eingehalten wurde. TP-Ablaufkonzentrationen $< 50 \mu\text{g/l}$ sind ebenfalls erreichbar, wobei der Anteil von sRP maßgeblich Einfluss nimmt. Die punktuell erhöhten TP-Ablaufkonzentrationen sind auf Unterbrechungen der Fällmitteldosierung zurückzuführen und dienen zur Überprüfung der Reaktionszeit nach einem Systemausfall. Neben dem konventionellen Betrieb der Fällung und Flockung mit einer Flockungszeit von 20–30 min erfolgte am Ende des Versuchszeitraums die Beschickung des TF ohne separate Flockungsstufe mittels Bypass (Direktflockung). Hierbei konnte gezeigt werden, dass trotz einer verkürzten Flockungszeit (< 5 min, in der Rohrleitung nach dem Inline-Mischer sowie der Filterkammer der TF) eine Ablaufkonzentration $< 100 \mu\text{g/l}$ TP erzielt wird. Ein negativer Effekt des überstöchiometrischen Einsatzes von FeCl_3 oder AlCl_3 auf die Polstoffe trat selbst bei sRP-Ablaufkonzentrationen $< 50 \mu\text{g/l}$ und $\beta \gg 10 \text{ mol Me}^{3+}/\text{mol P}$ nicht auf. Ein verminderter Rückhalt partikulärer Wasserinhaltsstoffe durch die Direktflockung erfolgte nicht.



Bemerkung: Für PES-14 und PES-14-DW beruhen die Messwerte von pTP auf der Differenz zwischen TP und sRP und beinhalten den Anteil von sRP.

Abbildung 43: (a) Gesamt-Phosphor (TP) sowie gelöster reaktiver Phosphor (sRP) und (b) partikulärer Phosphor (pTP) basierend auf 24-Stunden-Mischproben im Zu- und Ablauf sowie die eingesetzten Polstoffe (PES-14, PES-14-DW und UFH-12)

Der Einsatz von UFH-12 eignet sich daher für Anwendungsfälle mit verschärften Anforderungen an TP $< 50 \mu\text{g/l}$, wohingegen PES-14 für die derzeitigen Anforderungen an die Phosphorablaufkonzentrationen in kommunalen Kläranlagen ausreichend ist. Bedingt durch die Entfernung der Trübung $> 75 \%$, liegt pTP im Ablauf der TF (mit UFH-12) $< 30 \mu\text{g/l}$ vor. Die

Ergebnisse lassen sich ebenfalls auf den pCSB übertragen, sodass die organischen Wasserinhaltsstoffe im Ablauf der TF nahezu gelöst vorliegen. Abbildung 44 stellt die pTP- und pCSB-Konzentration im Zu- und Ablauf dar.

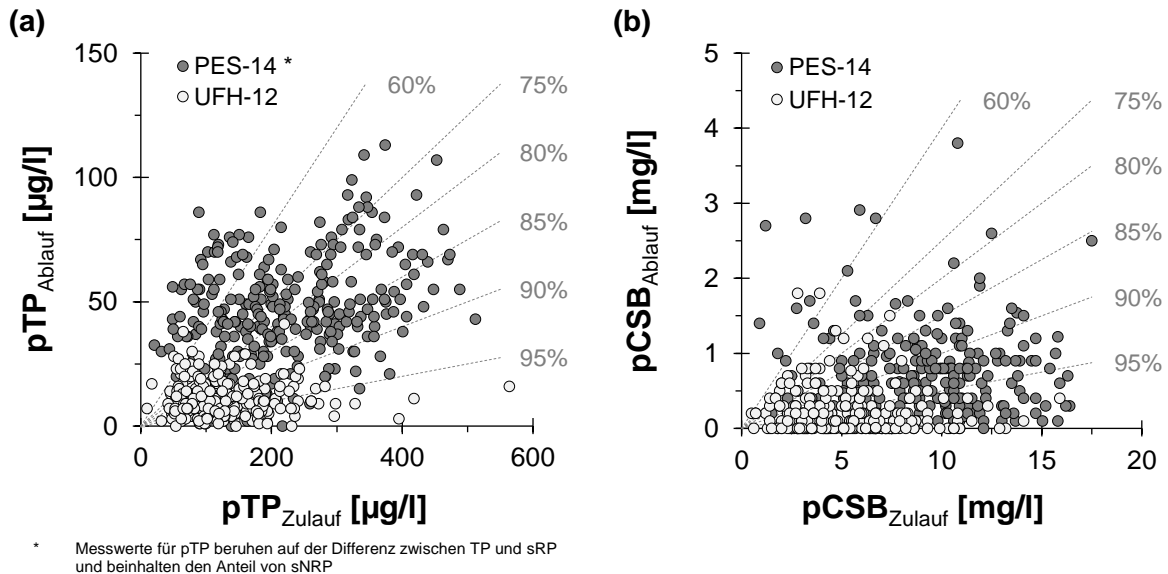


Abbildung 44: Vergleich der Zu- und Ablaufwerte der Tuchfiltration anhand (a) des partikulär gebundenen Phosphors (pTP) und (b) des partikulär gebundenen Chemischen Sauerstoffbedarfs (pCSB) unter Berücksichtigung der eingesetzten Polstoffe (PES-14 und UFH-12) basierend auf 24-Stunden-Mischproben modifiziert nach Fundneider, Alejo, et al. (2019)

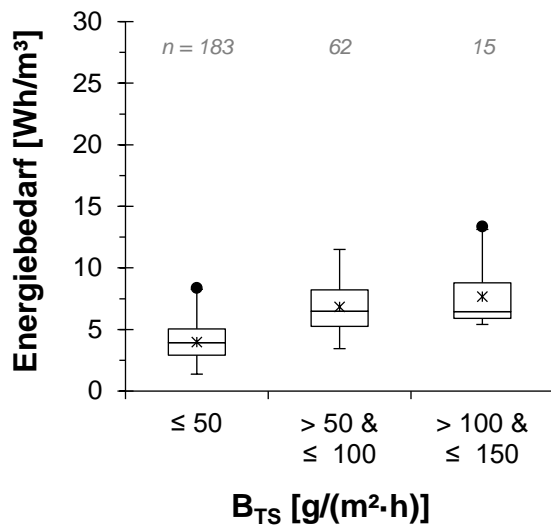
Der verminderte Rückhalt von pTP für PES-14 ist auf die Berechnung von pTP und die damit verbundene Berücksichtigung von sNRP zurückzuführen. Durchschnittlich lag pCSB bei $0,8 \pm 0,6$ mg/l (PES-14, $n = 231$) respektive $0,2 \pm 0,3$ mg/l (UFH-12, $n = 257$). Der Konzentrationsverlauf von pCSB ist Abbildung 79 im Anhang zu entnehmen.

5.2.2 Energiebedarf und Spülwasseranfall in Abhängigkeit von Filterbelastung

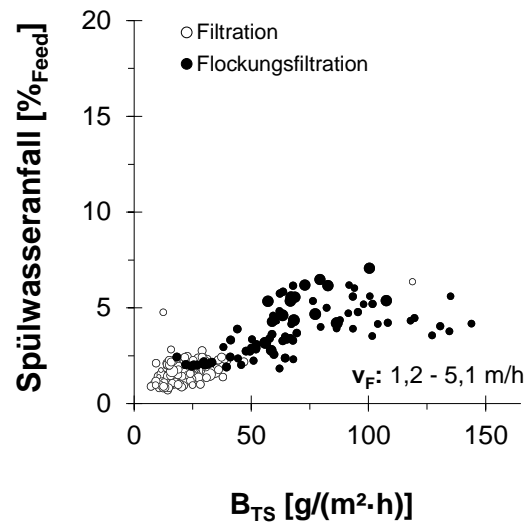
Der Energiebedarf respektive der Spülwasseranfall hängt maßgeblich von der Feststoffflächenbelastung ab. Abbildung 45 stellt den Energiebedarf in Abhängigkeit der Feststoffbelastung für (a) PES-14 mit Absaugbalken Typ 1 und (c) UFH-12 mit Absaugbalken Typ 2 dar. B_{TS} basiert auf der AFS-Fracht aus der Nachklärung sowie aus dem spezifischen Fällschlammanfall. Hierbei wird deutlich, dass unabhängig von den eingesetzten Polstoffen mit steigender B_{TS} eine Zunahme des Energiebedarfs erfolgt. Trotz der Anpassung des Absaugbalkens während des Betriebes von UFH-12 lag bei vergleichbarer B_{TS} ein etwa doppelt so hoher Energiebedarf wie bei PES-14 vor. Der Energiebedarf lag $< 6,8$ Wh/m³ (PES-14, $n = 62$) respektive 11,8 Wh/m³ (UFH-12, $n = 61$) bei $B_{TS} \leq 100$ g/(m²·h) und > 50 g/(m²·h).

Der Zusammenhang des Spülwasseranfalls und B_{TS} ist in Abbildung 45 für PES-14 (b) und UFH-12 (d) dargestellt. Infolge der 6-fach größeren Faseroberfläche von UFH-12 lag bei konstanter Feststoffflächenbelastung ein um Faktor 2 höherer Spülwasseranfall vor. Die ermittelten Spülwassermengen lagen oberhalb der Angaben nach Grabbe (2000) (1,6 % (normaler Polstoff) respektive 3,7 % (feiner Polstoff) bei 5 m/h und 20 mg AFS₀/l) und sind auf die eingesetzten Polstoffe zurückzuführen. Der Spülwasseranfall kann zudem durch Anpassung der Spülzeit reduziert werden, dies wurde im Rahmen der Versuche nicht näher untersucht. Bei der Direktflockung und dem Einsatz von UFH-12 konnte bei $B_{TS} \leq 50$ g/(m²·h) ein um Faktor 1,9 erhöhter Energiebedarf ermittelt werden.

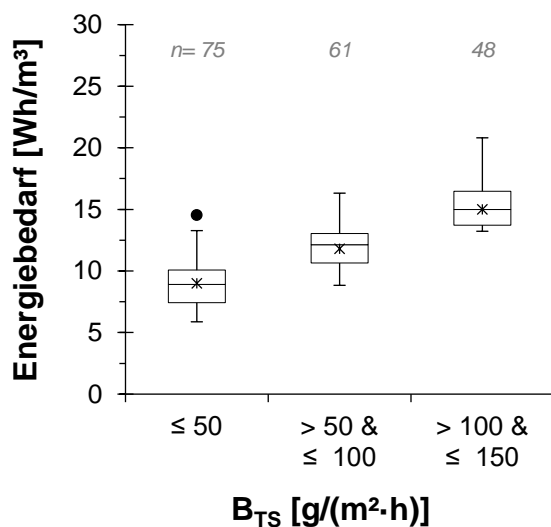
(a) OptiFiber Mikrofaser PES-14



(b) OptiFiber Mikrofaser PES-14



(c) OptiFiber Ultrafaser UFH-12



(d) OptiFiber Ultrafaser UFH-12

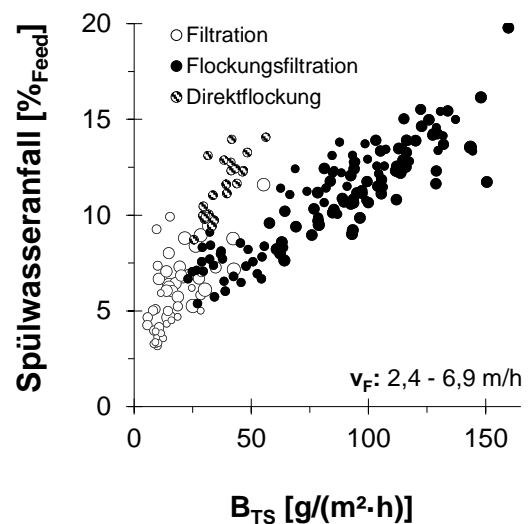


Abbildung 45: Energiebedarf (a, c) und Spülwasseranfall (b, d) in Abhängigkeit der Feststoffflächenbelastung sowie den eingesetzten Polstoffen OptiFiber Mikrofaser PES-14 (a, b) und OptiFiber Ultrafaser UFH-12 (c, d) (Bemerkung: Energiebedarf für UFH-12 mit Modifikation des Saugbalkens)

Die Modifikation des Saugbalkens (Typ 2) bewirkte eine Erhöhung der effektiven Filtrationsoberfläche durch die Aufstellung der Polstofffasern sowie eine effizientere Reinigung. Durch die Umstellung des Absaugbalkens konnte ein um etwa Faktor 2,4 geringerer Energiebedarf bei gleicher B_{TS} ermittelt werden. Der Verlauf der Spiegelliniendifferenz sowie der Energiebedarf in Abhängigkeit von B_{TS} für Typ 1 und Typ 2 ist Abbildung 80 im Anhang zu entnehmen. Die Ergebnisse zeigen, dass bei der weitestgehenden sRP-Entfernung und der daraus resultierenden B_{TS} bei der Verwendung von UFH-12 eine effizientere Reinigung der Filteroberfläche notwendig ist. In Abhängigkeit der Anforderungen an die Ablaufqualität besteht die Möglichkeit von Anpassungen der TF durch den Wechsel der Polstoffe oder des Absaugbalkens, ohne die Notwendigkeit baulicher Veränderungen.

Für die Betriebskosten ist neben dem Energiebedarf die Einsatzdauer der Polstofftücher bis zum Austausch relevant. Innerhalb der Versuchszeit konnten keine Alterungserscheinungen durch den Filtrationsbetrieb mit und ohne Zugabe von Fällmitteln festgestellt werden.

5.2.3 Leistungsvergleich mit membranbasierten Verfahren und Synergieeffekte

Der Leistungsnachweis der TF sowie deren Potentiale in Bezug auf die Minimierung konventioneller Parameter konnte in Abschnitt 5.2.1 erbracht werden. Nachfolgend wird auf den Vergleich der TF mit membranbasierten Verfahren anhand konventioneller und zukünftig relevanter Parameter sowie den Ressourcen- und Energiebedarf eingegangen.

Abbildung 46 stellt den direkten Vergleich der Ablaufkonzentrationen für TP (a) und CSB (b) der Filtrationsverfahren dar. Signifikante Unterschiede bestehen für TP zwischen TF (PES-14) und MF respektive UF erst ab einer Konzentration von $< 100 \mu\text{g/l}$.

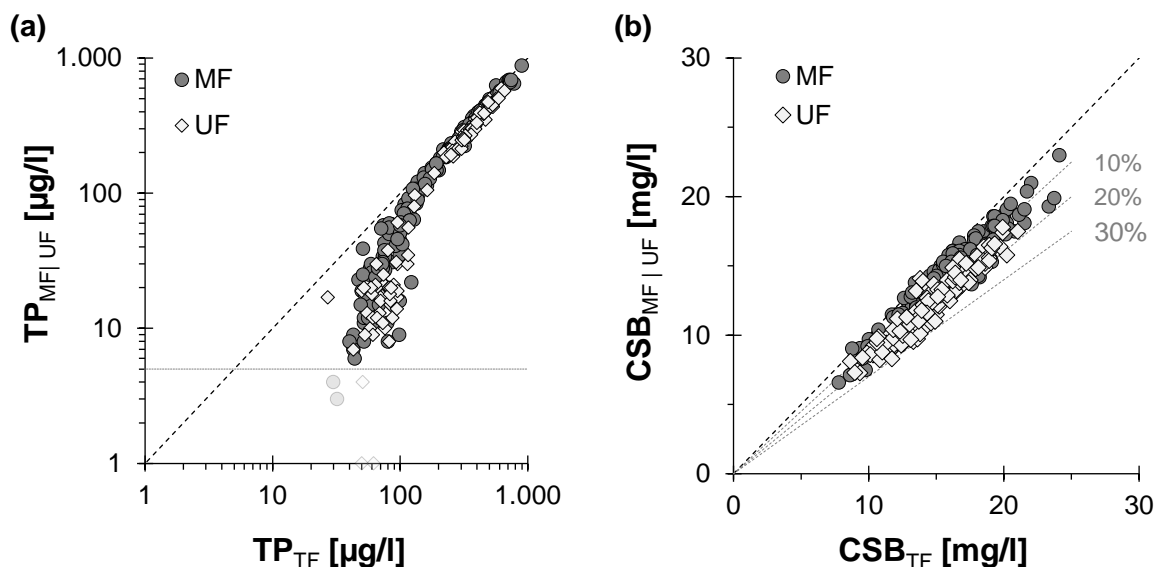


Abbildung 46: (a) Gesamt-Phosphor- (TP) und (b) CSB-Ablaufkonzentration der Tuchfiltration (TF) mit dem Polstoff PES-14 und der Mikro- (MF) oder Ultrafiltration (UF) im Vergleich basierend auf 24-Stunden-Mischproben

Eine Entfernung der kolloidalen Phosphorfraktionen durch MF oder UF konnte nicht festgestellt werden und entspricht den Ergebnissen von Li et al. (2015), die nur einen minimalen Effekt der Filtration zwischen der Porenweite $0,45 \mu\text{m}$ und $0,2 \mu\text{m}$ auf die Phosphorfraktionierung feststellen konnten. Der Unterschied zwischen der TF und MF respektive UF ist auf die Entfernung des partikulär gebundenen Phosphors zurückzuführen und zeigt, dass trotz einer nahezu vollständigen Entfernung von AFS respektive Trübung partikulär gebundener Phosphor im Ablauf der TF vorliegt. Für den Parameter CSB liegt die maximale Abweichung zwischen der TF und den membranbasierten Verfahren bei etwa 20 % (MF) respektive 30 % (UF). Infolge der Entfernung partikulärer Stoffe im Ablauf der TF auf deutlich $< 2 \text{ mg/l}$ konnte im Mittel eine CSB-Ablaufkonzentration von $< 20 \text{ mg/l}$ (unter Berücksichtigung des gelösten CSB) erzielt werden. Im Vergleich zur Entfernung der gelösten Phosphorfraktionen liegt ein Rückhalt des gelösten CSB durch die MF respektive UF vor. Die durchschnittliche Entfernung (ohne die Zugabe von Fällmitteln) liegt bei etwa 14 % ($n = 79$) für MF sowie UF und ist auf die Fraktionierung des CSB zwischen $0,45 \mu\text{m}$ und $0,1 \mu\text{m}$ respektive $0,01 \mu\text{m}$ zurückzuführen. Unter Berücksichtigung des Einsatzes von Fällmitteln konnte die Entfernung auf 17 % (MF; $n = 84$) respektive 23 % (UF; $n = 73$) gesteigert werden und entspricht den Ergebnissen von Zheng et al. (2012).

Der Vergleich des Energiebedarfes der Filtrationsverfahren mit und ohne Fällmittelzugabe ist Abbildung 47 zu entnehmen. In Abhängigkeit der Feststoffflächenbelastung sowie des eingesetzten Polstoffes wies die TF mit $4 - 15 \text{ Wh/m}^3$ behandeltes Abwasser (siehe Abbildung

45) einen geringeren Energiebedarf als MF und UF mit $0,1 \text{ kWh/m}^3$ auf. Der ermittelte Energiebedarf der Membranfiltration deckt sich mit den in Gnirss et al. (2000) berichteten Ergebnissen zwischen $0,12 - 0,17 \text{ kWh/m}^3$ ($0,2 \mu\text{m}$; MF-Hohlfasermodule).

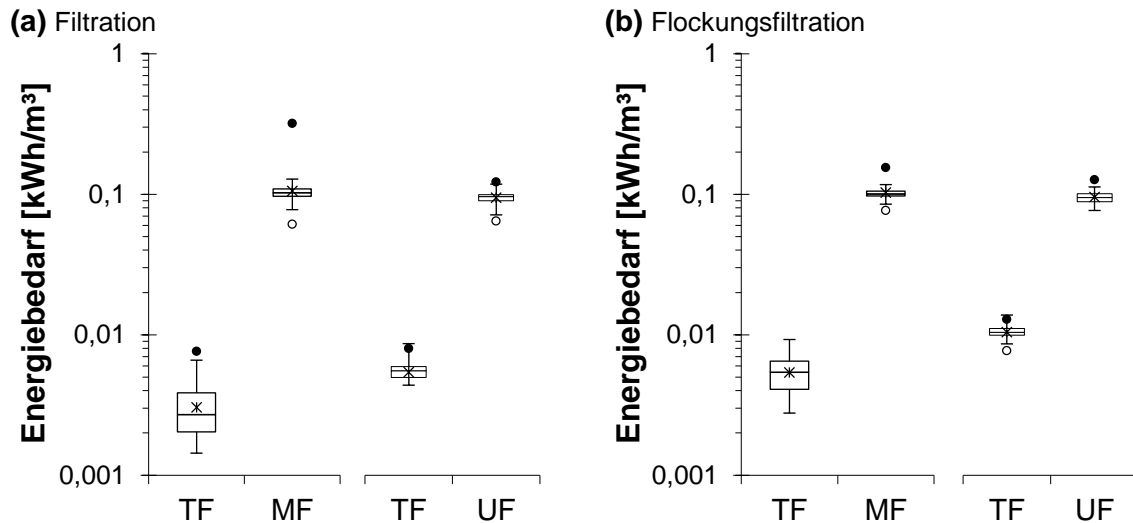


Abbildung 47: Vergleich des Energiebedarfs der Tuchfiltration mit Mikrofaser Polstoff PES-14 (TF) sowie der Mikro- (MF) und Ultrafiltration (UF) (a) ohne und (b) mit der Zugabe von Fällmitteln

Im Vergleich zu dem Energiebedarf liegt der Spülwasseranfall bei MF und UF mit $< 5 \%$ deutlich unterhalb des Anfalls der TF, vgl. Abbildung 45. Bei den membranbasierten Verfahren wird der Spülwasseranfall maßgeblich durch das Intervall der Luft-Permeat-Spülung (siehe Tabelle 7) beeinflusst und nicht wie bei der TF durch die Feststoffflächenbelastung. Bei der zyklischen Spülung der Membran ist eine Unterbrechung der Filtration während der Spülung sowie zusätzlich etwa alle 7–16 d infolge einer chemischen Reinigung notwendig. Für die chemische Reinigung ist der Einsatz von NaOH (MF: 470 ppm; UF: 230 ppm) in Kombination mit NaOCl (MF: 1.480 ppm; UF: 2.220 ppm) sowie anschließend Zitronensäure (MF/UF: 770 ppm) notwendig, um eine weitestgehende sRP-Entfernung mittels Flockungsfiltration zu gewährleisten, siehe Tabelle 7.

5.2.4 Synergieeffekte nachgeschalteter Filtrationsverfahren

Neben der Bewertung der Entfernung konventioneller Parameter wurde zudem das Potential nachgeschalteter Filtrationsverfahren auf die Entfernung von Mikroplastik und fakultativ-pathogenen Bakterien sowie Resistenzgenen untersucht. Abbildung 48 stellt die Ergebnisse der Kunststoffkonzentration im Ablauf der Kläranlage sowie TF und MF dar. Die Kunststoffkonzentration (als Summe von PE-LD, PE-HD, PP, PET/PESt) bei verschiedenen hydraulischen Belastungssituationen der Nachklärung lag bei $10,8 \pm 7,2 \mu\text{g/l}$ ($n = 8$). Hierbei ist darauf hinzuweisen, dass PET/PESt dauerhaft unterhalb der Bestimmungsgrenze von $50 \mu\text{g/Tiegel}$ lag. Infolge der TF mit PES-14 und MF konnte die Konzentration auf durchschnittlich $< 0,65 \mu\text{g/l}$ (bei einer Ausschlussgröße von $\geq 10 \mu\text{m}$) minimiert werden. Ein signifikanter Zusammenhang zu konventionellen Parametern wie Trübung, Fällmitteleinsatz, Betriebsbedingungen (wie Spülhäufigkeit oder Filtrationsgeschwindigkeit) der Filtrationsverfahren bestand aufgrund des geringen Probenumfangs nicht. Ungeachtet des positiven Befundes von Kunststoffen, der ebenfalls auf den externen Eintrag in die Ablaufspeicher oder/ und die Probenahme zurückzuführen ist, lag durchschnittlich eine Entfernung der Kunststoffe von $> 90 \%$, bezogen auf den Ablauf der Kläranlage vor. Nach Talvitie et al. (2017) ist mittels Sandfiltration ein 97 %iger Rückhalt von Mikroplastik (bei einer

Ausschlussgröße von $\geq 20 \mu\text{m}$) aus dem Ablauf der Nachklärung möglich, wobei etwa $1,4 \mu\text{g/l}$ die Filtrationsstufe verlassen.

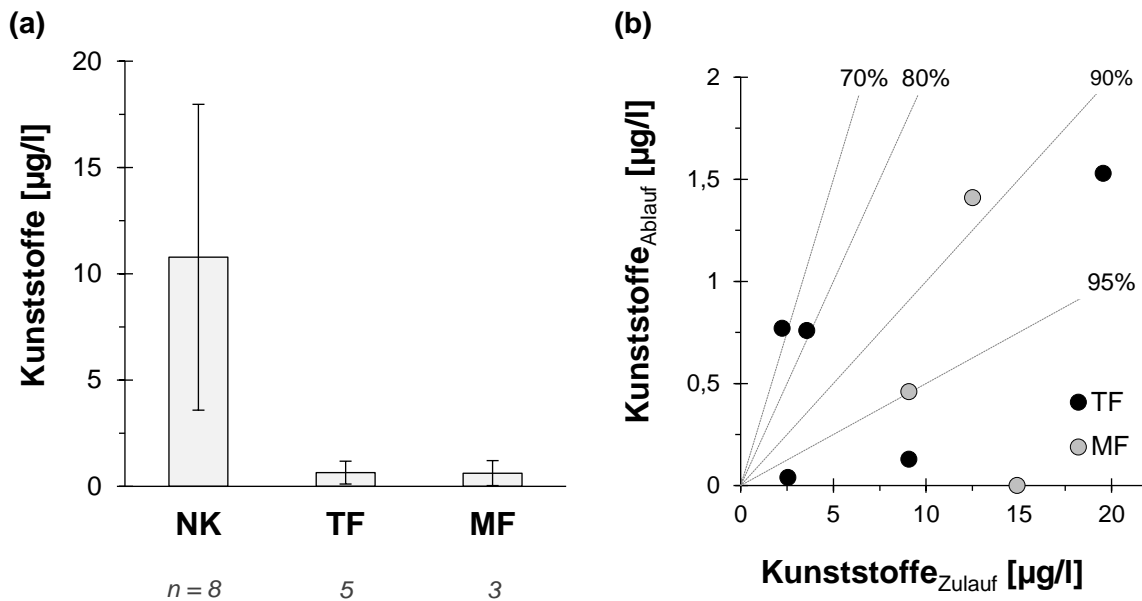


Abbildung 48: Vergleich der Kunststoffkonzentration (Summe aus Polyethylen, Polypropylen, Polyethylenterephthalat und Polyester) zwischen der Fraktionierung von 10 – 5.000 μm (a) im Ablauf der Nachklärung (NK), Tuchfiltration mit Mikrofaser Polstoff PES-14 (TF) und Mikrofiltration (MF) sowie (b) im Vergleich der Zu- und Ablaufkonzentrationen der Filtrationsverfahren

Die Entfernung von Mikroplastik durch nachgeschaltete Filtrationsverfahren deckt sich ebenfalls mit den Untersuchungen von Spelthahn, Dolny, Giese, et al. (2019) und Spelthahn, Dolny, Griebel, et al. (2019). Hierbei wurde ebenfalls eine Mikroplastikentfernung von $> 99 \%$ bezogen auf den Ablauf der Sandfiltration ermittelt. Die Konzentration von Mikroplastik lag bei etwa $0,9 \mu\text{g/l}$ ($\geq 20 \mu\text{m}$) und entspricht der Größenordnung im Ablauf der TF. Nachgeschaltete Filtrationsverfahren führen somit zu einer Minimierung der Mikroplastikemissionen aus Kläranlagen.

Weiterhin steht der Rückhalt von Resistenzgenen im Zuge der weitergehenden Abwasserbehandlung zunehmend im Fokus. Mikroorganismen besitzen im Vergleich zu den organischen Spurenstoffen ein Vermehrungspotential. Die Verfahren sollten für einen effektiven und nachhaltigen Betrieb eine Entfernung von $> 90 \%$ für fakultativ-pathogene Bakterien und Resistenzgene aufweisen. Nach DIN EN 12255-14 (2004) liegt die geforderte Reduzierung von Indikator-Organismen gewöhnlich in der Größenordnung von $99,9 \%$ – $99,99 \%$. Durch die fehlende Depotwirkung können bereits Leckagen oder Kurzschlussströmungen von $0,01 \%$ – $0,1 \%$ des Abwassers zur Überschreitung der Einleitungsbedingungen (DIN, 2004) respektive einer Wiederverkeimung führen. Abbildung 49 zeigt die Entfernung ausgewählter klinisch relevanter Antibiotikaresistenzen (a, b) sowie fakultativ-pathogener Bakterien (c, d) für die TF mit Mikrofaser Polstoff PES-14 ohne (a, c) und mit (b, d) der Zugabe von Fällmitteln. Hierbei wird unabhängig von den untersuchten mikrobiologischen Parametern deutlich, dass die Fällmittelzugabe ($19 - 53 \text{ mmol/m}^3$) unabhängig von dem Fällmitteltyp einen positiven Effekt auf die Entfernung fakultativ-pathogener Bakterien (Bratby, 2016) sowie Resistenzgene hat. Beispielsweise ist für die Beta-Laktam-Resistenz bei Enterobacteriaceae (*bla*_{TEM}) eine Steigerung des Rückhalts von durchschnittlich 6% auf 84% zu verzeichnen. Der Effekt ist auf eine Kombination aus verbesserter Feststoffentfernung infolge der Kuchenfiltration sowie der Sorption der Resistenzgene und Bakterien an den Fällschlamm zurückzuführen. Durch den

Rückhalt von AFS auf der Filteroberfläche und dessen Ansammlung in der Filterkammer, ist eine Interaktion der Mikrobiologie sowie die Vermehrung von Bakterien in der TF nicht auszuschließen. Die in Abbildung 49 dargestellte Zunahme ist auf den Austrag von in der Filterkammer verbliebenen und/ oder angesiedelten Bakterien und Resistenzgenen zurückzuführen. Ein zeitlicher Verlauf oder die Beeinflussung der Abundanzen im Zu- und Ablauf durch die Abwassertemperatur und Betriebseinstellungen konnte nicht festgestellt werden. Parameterübergreifend wird deutlich, dass die TF für den Rückhalt (auch mit der Zugabe von Fällmitteln) von mikrobiologischen Parametern nicht geeignet ist. Die Anforderungen nach EU (2006a) für eine ausreichende Qualität von Badegewässern basierend auf Intestinale Enterokokken und Escherichia Coli ist nicht gewährleistet.

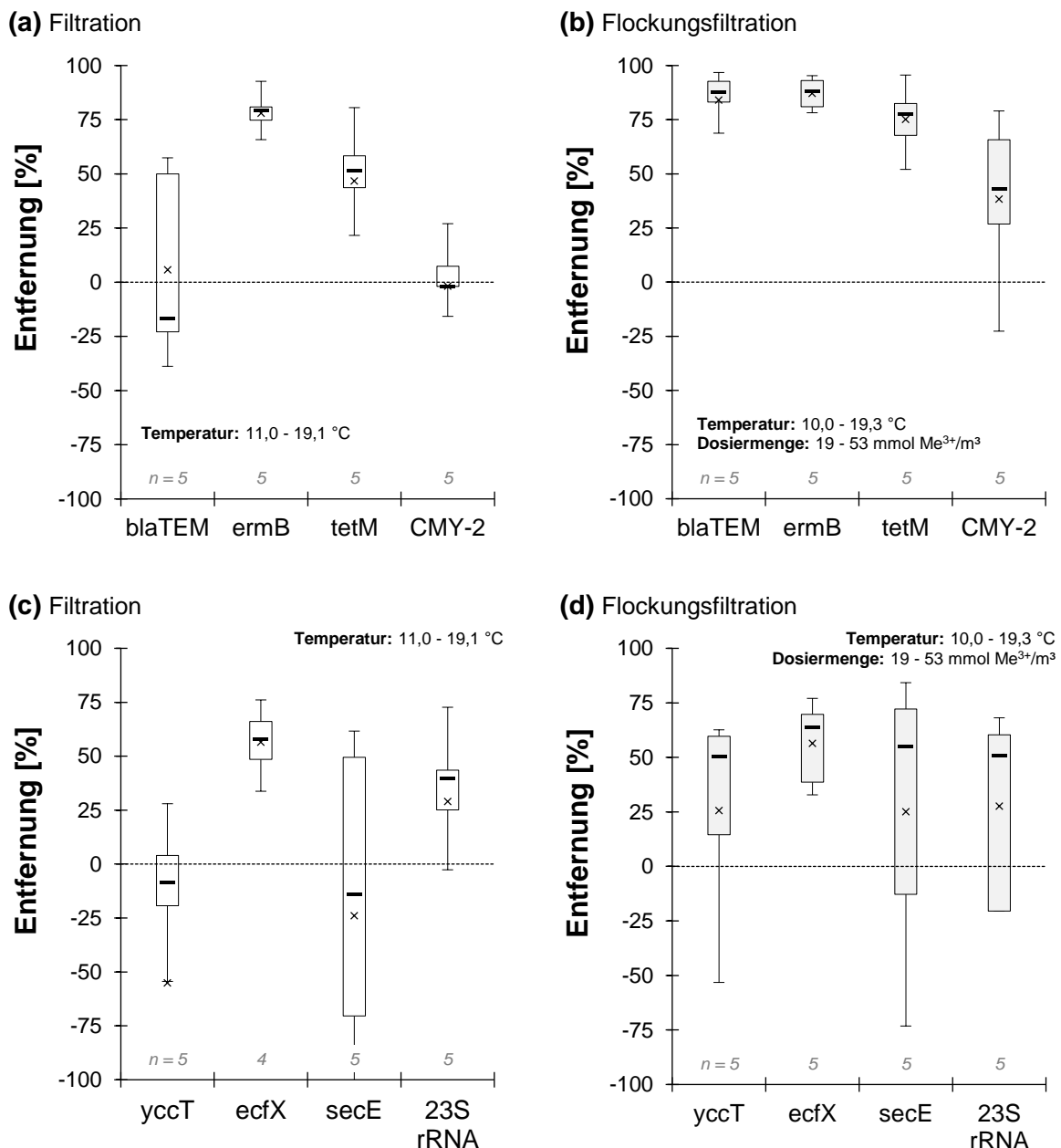
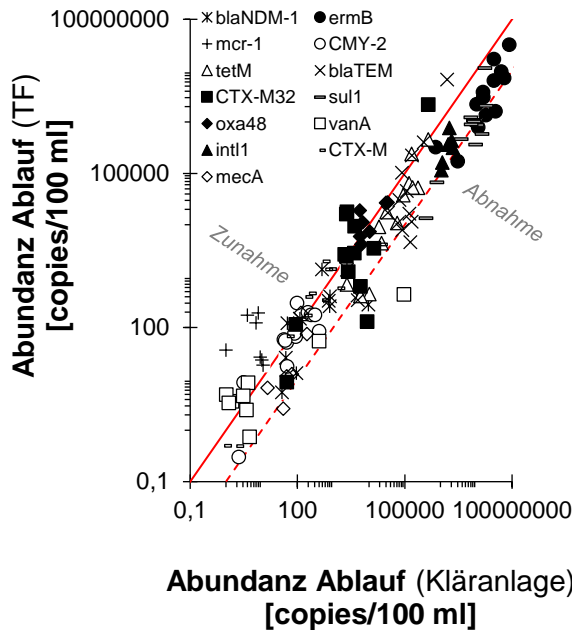


Abbildung 49: Entfernung von (a, b) Resistenzgenen und (c, d) fakultativ-pathogenen Bakterien durch die Tuchfiltration (Mikrofaser Polstoff PES-14) mit (b, d) und ohne (a, c) Zugabe von Fällmitteln

Abbildung 50 stellt die Abundanzen von klinisch relevanten Antibiotikaresistenzgenen und fakultativ-pathogenen Bakterien im Zu- und Ablauf der TF und membranbasierten Verfahren

dar. Die MF und UF (siehe Abbildung 81 im Anhang) konnte im Vergleich zur TF einen Rückhalt > 90 % gewährleisten, wohingegen die eingesetzten Membranmodule keinen signifikanten Unterschied aufwiesen. Bedingt durch die Probenkonservierung mittels Filtration über 0,2 µm Polycarbonat-Membran ist eine vollständige Erfassung von extrazellulärer DNA nicht gewährleistet. Die durchgeführte Analyse­methode unterscheidet ebenfalls nicht zwischen extrazellulärer und intrazellulärer DNA.

(a) Tuchfiltration



(b) Mikrofiltration

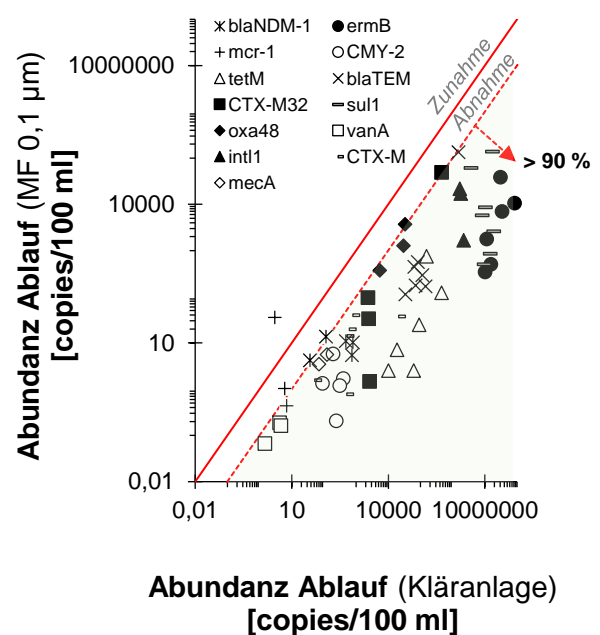


Abbildung 50: Abundanz von Resistenzgenen im Zu- und Ablauf der (a) Tuchfiltration mit Mikrofaser Polstoff PES-14 (TF) und (b) Mikrofiltration (MF)

Die Laborergebnisse von Slipko et al. (2019) mit vorfiltriertem Kläranlagenablauf zeigen, dass neben dem Membrantyp und -material ein Molecular weight cut-off (MWCO) < 20 kDa vorliegen sollte, um einen mehr als 90 %igen Rückhalt (ebenfalls von extrazellulärer DNA) zu erzielen. In Gegenwart von partikulären Stoffen sowie bedingt durch die Fällmittelzugabe ist mit einer Steigerung des Rückhalts, infolge der Deckschichtbildung bei Membranen von 10 kDa und 1 kDa, zu rechnen (Riquelme Breazeal et al., 2013). Die Deckschichtbildung erklärt den Rückhalt trotz der Trenngrenze ≥ 150 kDa. Die Abundanz von DNA im Ablauf der MF sowie UF zeigt, dass nach den untersuchten Membranverfahren kein steriles System vorliegt und das Potential für die Kontamination gegeben ist.

Aufgrund der Tatsache, dass die Mikroorganismen lediglich reduziert, jedoch nicht vollständig zurückgehalten werden, besteht in Kombination mit den vorhandenen Nährstoffkonzentrationen ein Wiederverkeimungspotential, vgl. Bischoff et al. (2013). Die Entfernung von Bakterien und Resistenzgenen sollte demnach als letzte Verfahrensstufe der weitergehenden Abwasserbehandlung erfolgen. Im Hinblick auf potentielle Verfahrenskombinationen zur weitergehenden Spurenstoffentfernung ist der Rückhalt fakultativ-pathogener Bakterien oder Resistenzgenen infolge der Wiederverkeimung im Zulauf einer oxidativen oder adsorptiven Behandlungsstufe nicht zielführend. Weiterhin führt der Rückhalt von Resistenzgenen infolge membranbasierter Verfahren zur Erhöhung der Abundanz im Konzentrat und könnte so durch vermehrte Interaktion die Weitergabe oder Bildung weiterer Resistenzen begünstigen.

5.3 Schlussfolgerungen

Die Potentiale der Tuch- und Membranfiltration zur weitestgehenden Phosphor- und Feststoffentfernung wurden ermittelt und zeigen, dass die TF eine Alternative zu membranbasierten Verfahren darstellt. Die TF ist im Vergleich zu membranbasierten Filtrationsverfahren nicht für den Rückhalt von Bakterien einsetzbar. Ein abschließendes Resümee der eingesetzten Filtrationsverfahren ist aufgrund der unterschiedlichen Anwendungsmöglichkeiten nicht zielführend. Basierend auf den dargestellten Ergebnissen können die Schlussfolgerungen wie folgt zusammengefasst werden:

- sRP-Ablaufkonzentrationen von $<< 50 \mu\text{g/l}$ sind durch Flockungsfiltration mittels TF oder MF sowie UF betriebssicher einzuhalten, bedingen eine optimale Einmischung des Fällmittels sowie die Steuerung der Fällmittelzugabe über Online-Analysatoren. sRP $<< 50 \mu\text{g/l}$ erfordert die Zugabe von Fällmitteln $> 5 \text{ mol Me}^{3+}/\text{mol}$.
- Die sNRP-Konzentration bestimmt maßgeblich die minimale durch die Flockungsfiltration erreichbare sTP-Konzentration, wobei eine sNRP-Entfernung von durchschnittlich 56 % im Zuge der weitestgehenden sRP-Entfernung ermittelt wurde.
- Der β -Wert wird hauptsächlich durch die sRP-Ziel- und Ausgangskonzentration bestimmt. Je geringer die Ausgangskonzentration bei konstanter Zielkonzentration, desto größer ist der β -Wert. Ein Effizienzunterschied zwischen eisen- und aluminiumhaltigen Fällmitteln wurde nicht festgestellt.
- Unabhängig von den eingesetzten Polstoffen erzielte die TF im Zuge der weitestgehenden sRP-Entfernung eine TP-Konzentration von $<< 100 \mu\text{g/l}$, wobei sTP (maßgeblich von sNRP bestimmt) $> 50 \%$ von TP betrug.
- Die TF erzielte durchgehend unabhängig von v_F (PES-14: 1,2 – 5 m/h; UFH-12: 2,2 – 7,0 m/h), B_{TS} (PES-14: 2 – 183 (345) $\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$; UFH-12: 6 – 160 $\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$) und den eingesetzten Polstoffen eine Ablauftrübung $<< 2 \text{ FNU}$. Durchschnittlich wurde eine Trübung von $0,76 \pm 0,22 \text{ FNU}$ ($n = 314$) für PES-14 und $0,49 \pm 0,17 \text{ FNU}$ ($n = 275$) für UFH-12 ermittelt. Die AFS-Konzentration lag somit durchgehend für beide Mikrofaser Polstoffe deutlich unterhalb der BG von 2 mg/l nach DIN 38409-2 (1987). Entsprechend der weitestgehenden Feststoffentfernung lag pCSB im Ablauf bei $0,8 \pm 0,6 \text{ mg/l}$ für PES-14 ($n = 231$) und für UFH-12 bei $0,2 \pm 0,3 \text{ mg/l}$ ($n = 257$).
- Der Energiebedarf der TF hängt maßgeblich von der B_{TS} sowie dem eingesetzten Polstoff ab. Bei einer B_{TS} von $\leq 100 \text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ ist der Energiebedarf $< 6,8 \text{ Wh}/\text{m}^3$ (PES-14, $n = 62$) respektive $11,8 \text{ Wh}/\text{m}^3$ (UFH-12, $n = 61$) und im Vergleich zu MF respektive UF (mit etwa $0,1 \text{ kWh}/\text{m}^3$) deutlich geringer.
- Proportional zur Fällmittelzugabe und unabhängig von dem eingesetzten Fällmittel erfolgt eine $\text{SAK}_{254\text{nm}}$ -Entfernung sowie Entfärbung des Abwassers. Organische Spurenstoffe werden im Zuge der weitestgehenden sRP-Entfernung nicht entfernt.
- Als potentielle Synergieeffekte der Filtrationsverfahren konnte die Entfernung partikulärer Inhaltsstoffe sowie eine durchschnittliche Kunststoffkonzentration von $< 0,65 \mu\text{g/l}$ identifiziert werden. Durch die MF und UF konnte zudem eine $> 90 \%$ ige Entfernung von Resistenzgenen, trotz $\text{MWCO} \geq 150 \text{ kDa}$ ermittelt werden.
- Die Entfernung von Resistenzgenen und fakultativ-pathogenen Bakterien sollte aufgrund der Wiederverkeimung als letzter Verfahrensschritt und somit nach oxidativen oder adsorptiven (in Kombination mit biologischen) Prozessen erfolgen.

6 Untersuchungen zur Aktivkohlefiltration

Trotz umfangreicher Untersuchungen von GAK-Filtern zur Spurenstoffentfernung mit oder ohne Vorbehandlung (wie Feststoffentfernung oder Ozonung) sind keine systematischen Studien vorhanden, die den Einfluss der EBCT – als Auslegungsparameter – auf die Aktivkohleausnutzung korrespondierend zum Abbruchkriterium darstellen, vgl. Tabelle 17. Ausgehend von verschiedenen Vorbehandlungsverfahren und der damit verbundenen Zulaufcharakteristika (siehe Kapitel 4 und 5) standen folgende Aspekte bei den Untersuchungen der GAK-Filter zur Spurenstoffentfernung im Fokus:

- Vergleich von Aktivkohlen zur Entfernung von organischen Spurenstoffen, unter Betrachtung des Ausgangsmaterials sowie der Porenradienverteilung
- Quantifizierung des Einflusses der EBCT sowie weiterer Parameter auf die DOC-Beladung von Aktivkohle im Zusammenhang mit dem Durchbruch von organischen Substanzen anhand von RSSCT sowie halb- und großtechnischen GAK-Filtern
- Auswirkung der Vorbehandlungsverfahren auf den Betrieb und die Etablierung eines Biofilms auf der Aktivkohleoberfläche
- Identifikation von Synergien infolge der biologischen Aktivität im Hinblick auf die Entfernung von schlecht adsorbierbaren Spurenstoffen
- Strategie zur zeitverzögerten Inbetriebnahme von GAK-Filtern für die Parallelschaltung und den Nachweis des Potentials der Bioregeneration von GAK-Filtern durch eine gezielte Ausnutzung der Adsorptionskapazität
- Ableitung von Auslegungsparametern für GAK-Filter zur Spurenstoffentfernung bei Trocken- und Regenwetterbedingungen

Die prozesstechnische Bewertung von GAK-Filtern erfolgt entweder anhand der Betriebszeit oder durchgesetzten BV bis zu dem Erreichen des Abbruchkriteriums. Hierbei werden keine Zulaufschwankungen der DOC-Konzentration respektive DOC-Fracht berücksichtigt, die adsorptiv (und/ oder biologisch) in GAK-Filtern entfernt wird. Ein exemplarischer Vergleich der Durchbruchkurven basierend auf der Betriebszeit, durchgesetzten BV sowie DOC-Beladung ist Abbildung 82 im Anhang zu entnehmen. Erst durch die Bewertung anhand der DOC-Beladung wird die Vergleichbarkeit von Filtern (bei zeitversetzter Inbetriebnahme oder unterschiedlicher Zulaufbelastung) gewährleistet. Filter mit diskontinuierlicher Wassermenge oder fluktuierenden Zulaufbedingungen weisen ebenso einen Einfluss auf das Erreichen des Abbruchkriteriums im Vergleich zu der Betriebszeit oder den durchgesetzten BV auf. Bei hydraulischen Schwankungen wird bei gleicher Filteranzahl die EBCT vermindert, woraus eine stofflich oder/ und hydraulische Beeinträchtigung der adsorptiven Entfernung resultiert. Eine ungewollte Veränderung der EBCT durch hydraulische Schwankungen lag bei den Untersuchungen nicht vor. Die Bewertung der GAK-Filter und Ableitung von Auslegungsparametern erfolgt nachfolgend anhand der DOC-Beladung. Zietzschmann et al. (2016) zeigten, dass für die Vergleichbarkeit von Filtern mit unterschiedlicher DOC-Konzentration und -Fraktionierung (wie bei Trink- und Abwasser) eine Korrektur der Durchbruchkurven durch die Normierung der eingesetzten Aktivkohlemasse auf den organischen Kohlenstoff der Fraktion IV und V bedingt. Die DOC-Bilanzierung der GAK-Filter erlaubt unter Annahme einer gleichbleibenden DOC-Fraktionierung (siehe Abschnitt 4.1.2) eine Übertragung der Ergebnisse.

6.1 Auslegungs- und Prozessparameter

6.1.1 Einfluss der Aktivkohle

Schnellfilterversuche

Die Adsorptionseigenschaften variieren je nach Ausgangsmaterial und dem Aktivierungsprozess bei der Herstellung (Zietzschmann, Altmann, et al., 2014). Unter vergleichbaren Zulauf- und Prozessbedingungen wurden Aktivkohlen mit unterschiedlichem Ausgangsmaterial sowie Porenradienverteilung verglichen. Der Durchbruchzeitpunkt bis zum Erreichen des Abbruchkriteriums wird maßgeblich von den Aktivkohleeigenschaften beeinflusst, vgl. Kårelid et al. (2017). Abbildung 51 (a) stellt die relative SAK_{254nm}-Entfernung der Aktivkohlen über die durchgesetzten BV_{sc} mittels RSSCT dar. Hydriffin AR, AquaSorb 5000 und AquaSorb 2000 weisen im Vergleich zu AquaSorb 6300 und Hydriffin CC plus einen (um Faktor 2 – 10) größeren Rückhalt an UV_{254nm}-absorbierenden Substanzen auf. Somit zeigen Aktivkohlen mit einem hohen Mikroporenanteil eine geringere Affinität zur Adsorption von UV_{254nm}-absorbierenden Substanzen auf (Aschermann et al., 2019; Bjelopavlic et al., 1999). Abbildung 51 (b) verdeutlicht den maßgeblichen Einfluss, dass das Verhältnis aus Mikro- zu Mesoporen auf das Erreichen der BV bei UV_{254nm}-absorbierenden Substanzen nimmt. Je geringer das Verhältnis aus Mikro- zu Mesoporen ist, desto mehr BV werden bis zum Abbruchkriterium von UV_{254nm}-absorbierenden Substanzen erreicht. Bedingt durch den Aufbau der RSSCT wies die EBCT_{sc} bei Hydriffin CC plus und AquaSorb 6300 mit steigendem BV deutliche Unterschiede (wie Steigerung der Entfernung) im Vergleich zu den weiteren Aktivkohlen auf.

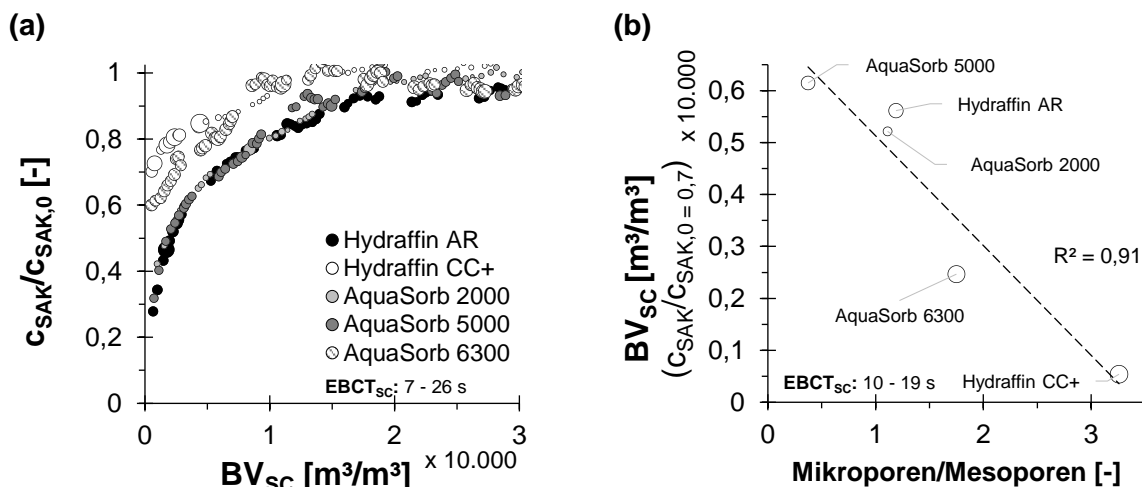


Abbildung 51: Vergleich verschiedener Aktivkohlen (siehe Tabelle 10 und Tabelle 18) mithilfe von Schnellfilterversuchen (Modell der konstanten Porendiffusion; $t_{Betrieb,max} = 8$ d) anhand (a) der relativen SAK_{254nm}-Entfernung ($C_{SAK}/C_{SAK,0}$) und der durchgesetzten Bettvolumen im kleinen Maßstab (BV_{sc}) sowie (b) den BV_{sc} bis zu $C_{SAK}/C_{SAK,0} = 0,7$ in Abhängigkeit des Verhältnisses der Mikro- zu Mesoporen unter Berücksichtigung der Leerbettkontaktzeit (EBCT)

Nichts desto trotz ist die Ausnutzung der Adsorptionskapazität (für UV_{254nm}-absorbierende Substanzen) neben der EBCT auf das Meso- und Mikroporenvolumen der Aktivkohlen zurück zu führen, vgl. Hatt et al. (2013). Aktivkohlen mit einem hohen Mesoporenanteil respektive kleinem Verhältnis von Mikro- zu Mesoporen eignen sich demnach für die Adsorption von organischen Spurenstoffen unter Konkurrenz mit der organischen Hintergrundmatrix (siehe Fraktionierung in Abschnitt 4.1.2). Dies lässt sich auf die verminderte Konkurrenzsituation der organischen Hintergrundmatrix an der Adsorptionsoberfläche zurückführen (Budimirović et al., 2017; Rizzo et al., 2019). Der Makroporenanteil spielt im Vergleich zu Mikro- und

Mesoporenanteil keine Rolle. Nach von Kienle et al. (1980) stellt die Schüttdichte eine Hilfsgröße für die Einordnung der Aktivierung der Aktivkohle und somit auf die Ausbildung von Mikro- und Mesoporen dar. Benstöm (2017) wies mittels CD-RSSCT den Einfluss der Filterschüttdichte als Indikator für den Grad der Aktivierung anhand von sechs verschiedenen Aktivkohlen auf den spezifischen Durchfluss, der dem BV in Abhängigkeit der Filterschüttdichte entspricht, bis zum Erreichen eines Abbruchkriteriums nach. Der Zusammenhang konnte ebenfalls anhand der durchgeführten RSSCT beobachtet werden, wobei die Korrelation für die Filterschüttdichte und den spezifischen Durchsatz am Beispiel der SAK_{254nm}-Entfernung bei $R^2 = 0,66$ lag. In erster Näherung eignet sich demnach auch die von Benstöm (2017) vorgeschlagene Filterschüttdichte als Kennzahl für die (Vor)Auswahl von GAK.

Chemisch-physikalische Eigenschaften der organischen Spurenstoffe wie Polarität, Molekulargewicht und das Vorkommen verschiedener funktioneller Gruppen bestimmen die adsorptive Entfernung (Jekel et al., 2015; Rizzo et al., 2019). Piai et al. (2019) beobachteten einen Zusammenhang der Adsorptionsrate mit der Molekülgröße in Kombination mit der Porenradienverteilung. Abbildung 52 stellt die Entfernung von (a) CBZ, (b) BTA, (c) ASP und (d) ΣS für verschiedene Aktivkohlen über die durchgesetzten BV dar.

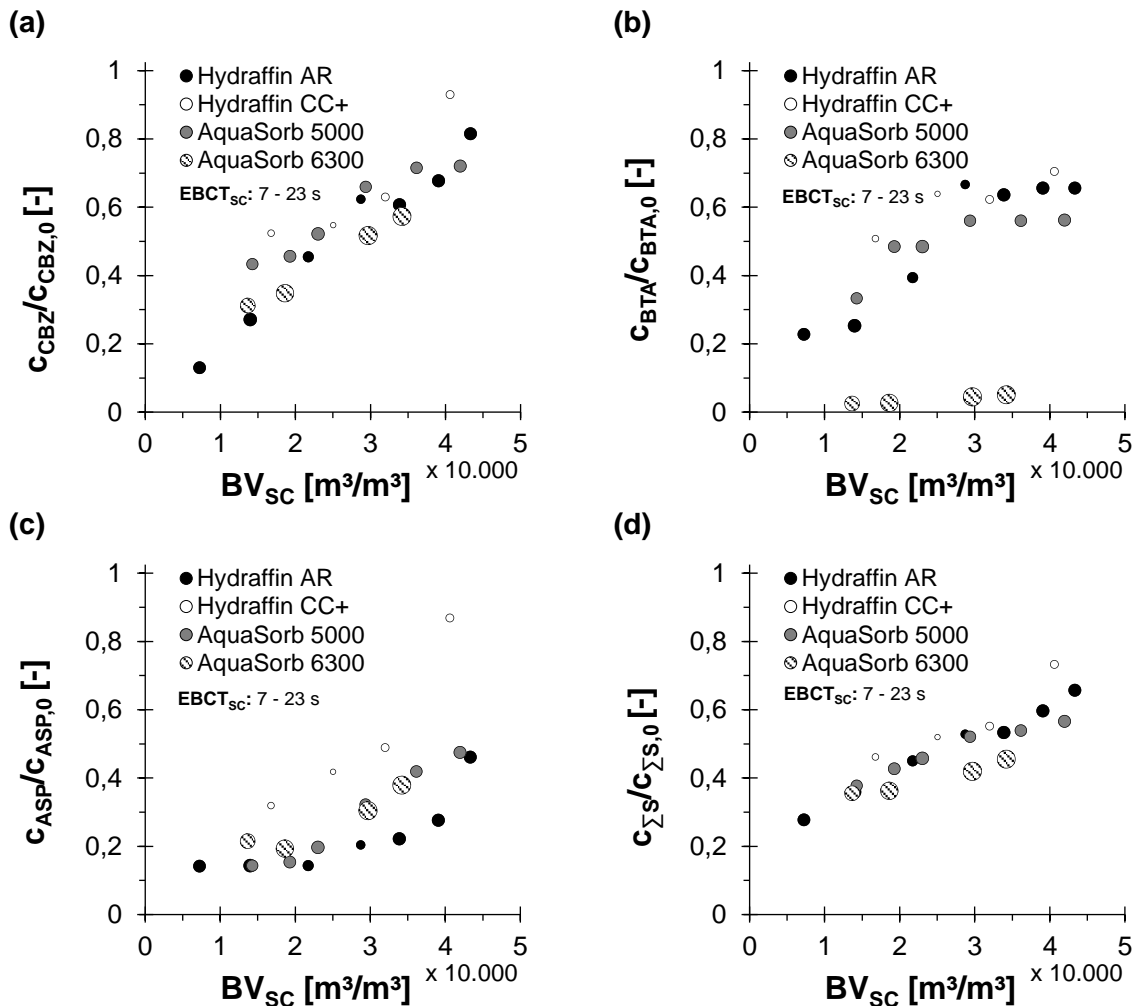


Abbildung 52: Vergleich verschiedener Aktivkohlen (siehe Tabelle 10 und Tabelle 18) mithilfe von Schnellfilterversuchen (Modell der konstanten Porendiffusion; $t_{\text{Betrieb,max}} = 8 \text{ d}$; $DOC_0 = 7,8 \pm 0,1 \text{ mg/l}$) anhand der relativen Entfernung von (a) CBZ, (b) BTA, (c) ASP und (c) einer Summe von Spurenstoffen (ΣS : Amisulprid, Benzotriazol, Candesartan, Carbamazepin, Citalopram, Diclofenac, Irbesartan, Metoprolol, Summe 4.5-Methyl-1H-benzotriazol, Venlafaxin) unter Berücksichtigung der Leerbettkontaktzeit (EBCT) in Abhängigkeit der durchgesetzten Bettvolumen im kleinen Maßstab (BV_{sc})

Der Verlauf der Durchbruchskure für Spurenstoffe ist im Vergleich zu UV_{254nm}-absorbierenden Substanzen nicht streng konkav, sondern schwach konkav (wie BTA) oder schwach konvex (wie ASP) bis linear (wie CBZ und ΣS). Ein linearer Verlauf der Spurenstoffentfernung deutet auf konkurrierende Adsorption mit der organischen Hintergrundmatrix hin (Benstöm, 2017; Zietzschmann, Müller, et al., 2014), vgl. Abbildung 51. Die untersuchten Aktivkohlen weisen eine stoffspezifische Affinität zur Entfernung der Substanzen auf, wobei der Einfluss bei ΣS aufgrund der Bandbreite der Stoffeigenschaften und Adsorptionsaffinität abnimmt. Der Vergleich der Durchbruchkurven zeigt, dass für CBZ ein ähnlicher Verlauf bei den Aktivkohlen vorliegt. Für BTA weist Hydriffin CC plus, trotz eines Mikroporenanteils von 0,44 cm³/g, vergleichsweise den geringsten Rückhalt auf, wohingegen AquaSorb 6300 mit einem Anteil von 0,35 cm³/g die höchste Entfernung zeigt. Umgekehrt liegt jedoch die EBCT bei Hydriffin CC plus mit 9 ± 1 s deutlich unter der EBCT von AquaSorb 6300 mit 21 ± 2 s. Insgesamt zeigt sich, dass die Spurenstoffadsorption durch einen hohen Mikroporenanteil bei Molekülen mit einem geringen Molekulargewicht (wie BTA oder $\Sigma 45BTA$) positiv beeinflusst wird. Wobei die EBCT zur Überlagerung des Effektes führt. Demnach dominiert die Erhöhung der EBCT im Vergleich zur Steigerung des Anteils an Mikroporen (bei geringen Molekülgrößen). ASP wird durch AquaSorb 6300 ähnlich wie von AquaSorb 5000 entfernt, wohingegen bedingt durch die geringere EBCT_{sc} sowie den hohen Mikroporenanteil, Hydriffin CC plus die niedrigste Affinität zur Entfernung aufweist, vgl. Abbildung 52 (c). Hochmolekulare organische Spurenstoffe sind demnach empfindlicher für die direkte Konkurrenz um Adsorptionsplätze (Delgado et al., 2012). Die Schnellfilterversuche zeigen weiterhin, dass Aktivkohlen mit hohen Mikro- und Mesoporenvolumen vorteilhaft für die Entfernung einer Vielzahl von Spurenstoffen (am Beispiel von ΣS) sind (Bjelopavlic et al., 1999), wobei der Anteil an Mesoporen dominieren sollte.

Halbtechnische Untersuchungen

Ausgehend von den RSSCT-Ergebnissen erfolgte der direkte Vergleich von Hydriffin AR (S2, S4) und Hydriffin CC plus (S3, S5) im halbtechnischen Maßstab, die unter gleichen Prozess- und Zulaufbedingungen betrieben wurden sowie den Einfluss biologischer Prozesse beinhalten. Abbildung 53 (a) und (b) ist die Gegenüberstellung der Entfernung ausgewählter Substanzen zu entnehmen, wobei lediglich der Einfluss der Aktivkohle unabhängig von der organischen DOC-Belastung und EBCT, im Fokus steht. BTA, $\Sigma 45BTA$ und PMD weisen eine höhere Affinität zur Adsorption an Hydriffin CC plus ($p < 0,01$) auf, wohingegen IBS, CST und DCF bevorzugt mittels Hydriffin AR entfernt werden ($p < 0,01$). MET und CBZ werden durch keine Aktivkohle eindeutig bevorzugt entfernt.

Die im Vergleich zu Hydriffin CC plus um 75 % geringere Entfernung von BTA mittels Hydriffin AR ist auf die Molekülgröße (119 g/mol) und den Mikroporenanteil zurückzuführen. Die Interaktion mit den Porenwänden ist bei geringer Molekülgröße und korrespondierend zum Porendurchmesser verringert. Zudem nimmt die Porenblockade durch die erhöhte Adsorptionskapazität von größeren organischen Substanzen eine zunehmende Rolle bei Aktivkohlen mit hohem Mesoporenvolumen ein (Piai et al., 2019; Zietzschmann, Mitchell, et al., 2015). Weiterhin sinkt der Einfluss der Aktivkohle bei mittel/ mäßig adsorbierbaren Substanzen (wie CST und PMD) mit zunehmender Beladung. Bedingt durch die Auswahl der Substanzen in ΣS liegt eine um 15 – 30 % verbesserte Entfernung durch Hydriffin AR im Vergleich zu Hydriffin CC plus vor, vgl. Abbildung 53 (c). Die Ergebnisse verdeutlichen, dass

die Auswahl der Aktivkohle die Entfernung von einzelnen Spurenstoffen signifikant beeinflusst, jedoch eine Abnahme des Einflusses bei Betrachtung von ΣS zu verzeichnen ist.

Analog zu den in Abbildung 51 (a) dargestellten RSSCT-Ergebnissen weist Hydriffin AR in den halbtechnischen Untersuchungen – entsprechend der Porenradienverteilung – eine größere Affinität zu UV_{254nm} -absorbierenden Substanzen (sowie DOC) als Hydriffin CC plus auf. Der Effekt nimmt mit steigender DOC-Beladung ab, im Vergleich zu RSSCT sind biologische Prozesse mit zunehmender Beladung relevant. Dementsprechend liegt auch eine höhere DOC-Beladung trotz gleicher EBCT bei Hydriffin AR im Vergleich zu Hydriffin CC plus vor, vgl. Abbildung 53 (d). Dies lässt sich ebenfalls auf den um Faktor 2 höheren Anteil an Mesoporen bei Hydriffin AR in Kombination mit der DOC-Fraktionierung zurückführen (siehe Abschnitt 4.1.2). Die Ergebnisse zeigen, dass mit steigender EBCT eine verbesserte DOC-Beladung für Hydriffin AR vorliegt. Der Effekt der Aktivkohle auf die Entfernung kann durch die Optimierung der EBCT gesteigert werden.

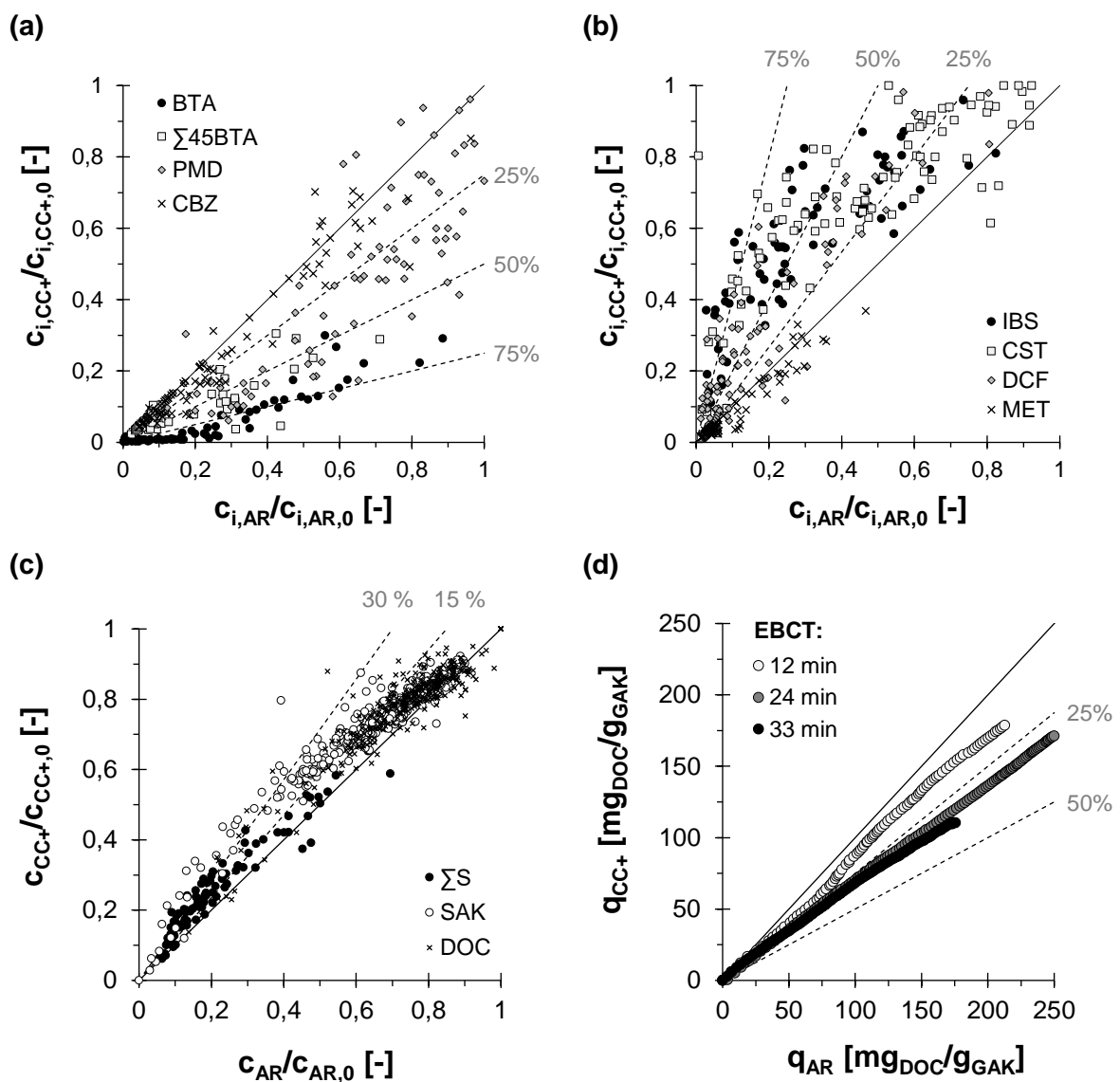


Abbildung 53: Vergleich der eingesetzten Aktivkohlen Hydriffin AR (AR) und Hydriffin CC plus (CC+) anhand der relativen Entfernung von (a) BTA, $\Sigma 45BTA$, PMD, CBZ, (b) IBS, CST, DCF, MET, (c) einer Summe von Spurenstoffen (ΣS : Amisulprid, Benzotriazol, Candesartan, Carbamazepin, Citalopram, Diclofenac, Irbesartan, Metoprolol, Summe 4.5-Methyl-1H-benzotriazol, Venlafaxin), SAK_{254nm} , DOC sowie (d) der DOC-Beladung bei verschiedenen Leerbettkontaktzeiten (EBCT)

Weitere Aspekte sind die Nachhaltigkeit des Ausgangsmaterials, die Liefer- und Austauschkosten sowie die Reaktivierbarkeit. Die spezifischen Kosten⁶ (netto, Stand Q1/2019) für Hydriffin AR betragen als Frischkohle 1,57 €/kg und als Reaktivat 1,09 €/kg, wohingegen für Hydriffin CC plus als Frischkohle 3,47 €/kg und reaktiviert 1,14 €/kg anfallen. Somit liegen für Hydriffin CC plus bei der Inbetriebnahme um Faktor 2,2 höhere Kosten vor. Im Zuge der Nachhaltigkeit ist Hydriffin AR im direkten Vergleich zu Hydriffin CC plus aufgrund des Ausgangsmaterials aus nicht erneuerbaren Rohstoffen, als negativ zu bewerten. Ökobilanzen von Aktivkohlen über die komplette Produktionskette existieren nicht.

Nach dem Betrieb der großtechnischen Filter mit Hydriffin AR (S1) erfolgte die Reaktivierung durch den Hersteller. Abbildung 54 stellt den Vergleich der Porenradienverteilung für die eingesetzten Aktivkohlen sowie des Reaktivates von Hydriffin AR dar. Der Vergleich der Kennzahlen in Tabelle 10 (wie BET-Oberfläche, Jodzahl und Nitrobenzolzahl), die Porenradienverteilung sowie die Adsorptionsanalyse (siehe Abbildung 23) deutet auf keine maßgeblichen Qualitätsänderungen des Reaktivates im Vergleich zur Frischkohle hin.

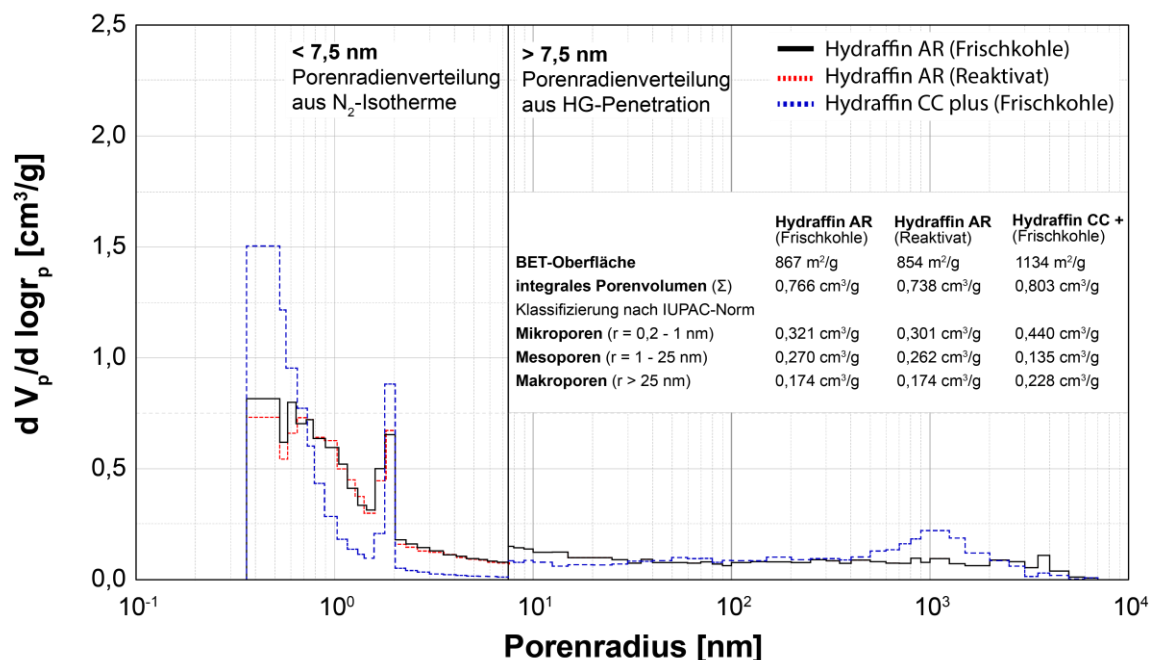


Abbildung 54: Porenradienverteilung von Hydriffin AR (Frischkohle und Reaktivat) sowie Hydriffin CC plus

Knopp, Yang, et al. (2016) zeigten anhand eines Direktvergleichs, dass die reaktivierte Aktivkohle tendenziell einen besseren Rückhalt von Spurenstoff aufwies. Dies lässt auf eine weitere Aktivierung von Porenräumen schließen. Hierbei wurde jedoch kein Vergleich zwischen der gleichen Aktivkohlecharge sowie dem Reaktivat nach dem Betrieb mit der identischen Abwassermatrix durchgeführt. Nach Benstöm, Nahrstedt, et al. (2017) sind keine Leistungsminderungen durch die Reaktivierung zu erwarten. Reaktivare weisen nicht nur 50 % geringere Anschaffungskosten auf, sondern haben ein Fünftel des Carbon Footprints von Frischkohle.

⁶ Die Kosten beinhalten (1) Absaugen der verbrauchten Aktivkohle (je etwa 20 m³; Leergewicht etwa 16 – 17 t; Kesselvolumen 40 – 55 m³; jeweils 4 Stunden freie Be- beziehungsweise Entladezeit; Zum Einspülen der Aktivkohle werden etwa 1,5 m³ Treibwasser mit einem Druck von 2 – 3 bar pro 1 m³ Aktivkohle benötigt) aus Filtern mittels Silowagen, (2) Rücknahme und Reaktivierung der eingesetzten Aktivkohle, (3) Lieferung der Frischkohle (je etwa 20 m³) im Silowagen inklusive Einspülen in die Filterkammern und (4) beziehen sich direkt auf die Kläranlage des Abwasserverbands Langen, Egelsbach, Erzhausen.

6.1.2 Leerbettkontaktzeit

Schnellfilterversuche

Bekannterweise wirkt sich eine höhere EBCT positiv auf den Durchbruchzeitpunkt aus (Bitterwolf et al., 2017; Freihardt et al., 2017; Zietzschmann, Müller, et al., 2014). Nicht bekannt ist der Wendepunkt, ab dem die EBCT keinen weiteren Einfluss auf die Ausnutzung der Adsorptionskapazität nimmt. Basierend auf den Ergebnissen der RSSCT ist die gesteigerte Ausnutzung der Adsorptionskapazität bei zunehmender EBCT zu verzeichnen. Abbildung 55 stellt den Zusammenhang der EBCT auf die relative Entfernung von (a) CBZ, (b) BTA, (c) ASP und (d) TMD anhand von RSSCT dar. Spurenstoffunabhängig führt eine Steigerung der EBCT zur Verschiebung der Durchbruchkurve. Bedingt durch die Betriebsdauer < 8 d können biologische Einflüsse vernachlässigt werden, womit lediglich der Effekt der Adsorption im Vordergrund steht.

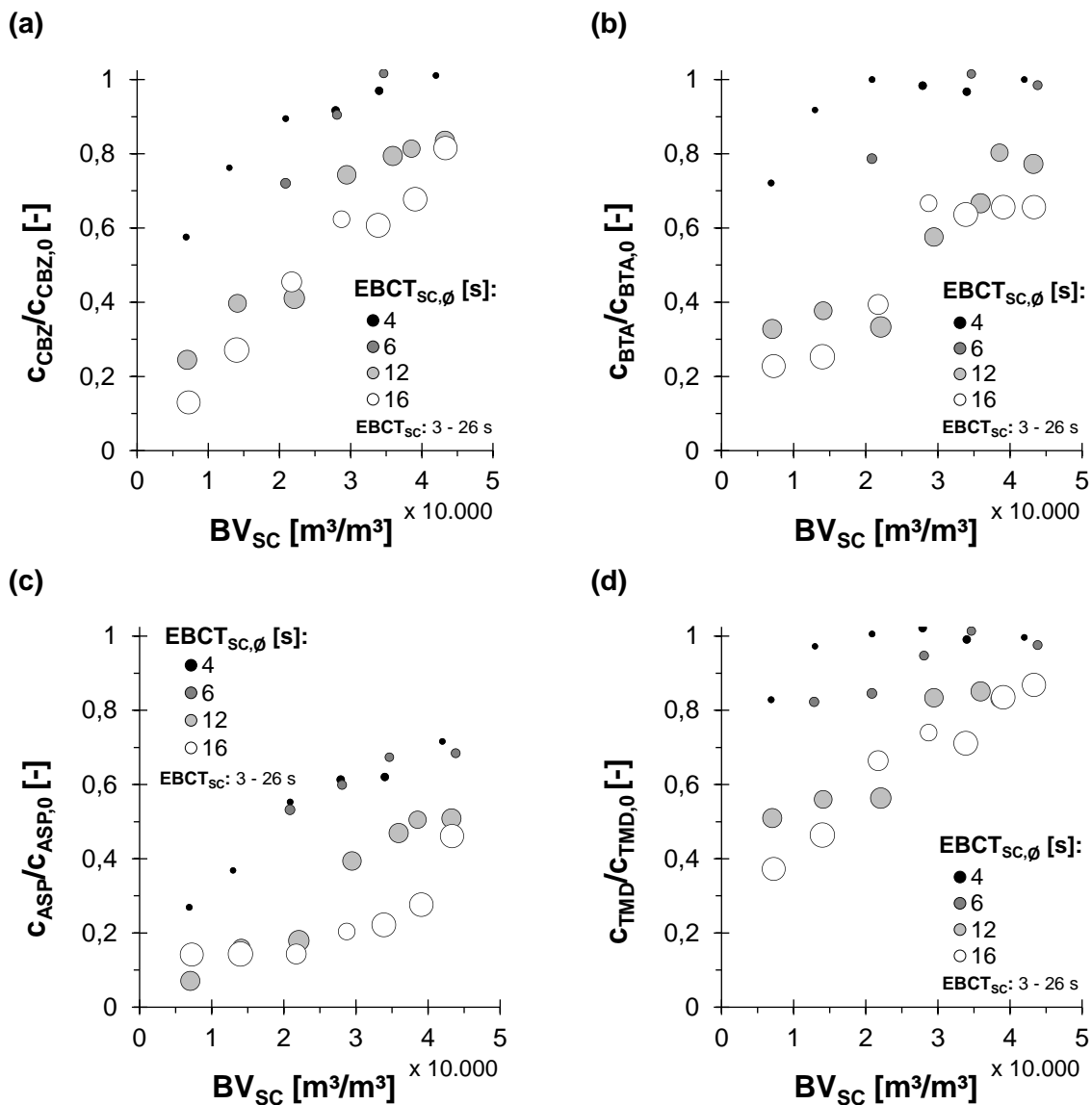


Abbildung 55: Vergleich verschiedener Leerbettkontaktzeiten (EBCT) bei Hydraffin AR mithilfe von Schnellfilterversuchen (Modell der konstanten Porendiffusion; $t_{Betrieb,max} = 8$ d; $DOC_0 = 7,8 \pm 0,1$ mg/l) anhand der relativen Entfernung von (a) CBZ, (b) BTA, (c) ASP und (c) TMP in Abhängigkeit der durchgesetzten Bettvolumen im kleinen Maßstab (BV_{sc})

Eine Übertragung der durchgesetzten BV bis zum Erreichen des Abbruchkriteriums (aufgrund des Versuchsaufbaus und der -durchführung) ist (entgegen Sperlich et al. (2017) und Zietzschmann et al. (2018)) nicht oder nur mit großen Unsicherheiten (Benstöm, 2017) gewährleistet (siehe Abschnitt 6.2.4), wohingegen der Transfer des Einflusses der EBCT auf großtechnische Systeme übertragbar ist. Basierend auf der Stofftransportkinetik zeigt sich bei Steigerung der EBCT eine Verschiebung des Adsorptionsgleichgewichtes. Durch die Erhöhung der EBCT wird die Filmdiffusion gesteigert sowie die Einlagerung adsorbierter Substanzen infolge einer verbesserten Oberflächen- und Porendiffusion begünstigt (Sontheimer et al., 1985). Durch den gesteigerten Transport ins Innere des Adsorbens basierend auf der Steigerung der EBCT resultiert eine verbesserte Ausnutzung der Adsorptionskapazität. Spurenstoffunabhängig erzielt die Erhöhung der EBCT eine Verlängerung des Durchbruchzeitpunkts, wobei der Einfluss mit zunehmender EBCT abnimmt.

Abbildung 56 (a) stellt den Verlauf des Durchbruchs der mittleren Entfernung von $\sum S$ bei $EBCT_{SC}$ von 4, 6, 12 und 16 s dar, wobei in (b) der Einfluss der EBCT äquivalent zu den Durchbruchkurven der Einzelsubstanzen verdeutlicht wird. Der Filter mit $EBCT_{SC} = 4$ s weist infolge der Angleichung der $EBCT_{SC}$ (ab > 30.000 BV) eine ähnliche Entfernung wie der Filter mit $EBCT_{SC} = 6$ s auf. Durch die (versuchsbedingten) Variationen der EBCT sind die Änderungen im Verlauf der Durchbruchkurven bei $EBCT_{SC} = 12$ s sowie $EBCT_{SC} = 16$ s zu erklären. Zietzschmann, Müller, et al. (2014) konnten ebenfalls mittels CD-RSSCT zeigen, dass die EBCT die Aktivkohleausnutzung im Zusammenhang mit dem Durchbruch unabhängig von den untersuchten Spurenstoffen (DCF und BTA) bestimmt und ab $EBCT_{LC} = 30$ min die Auswirkung stark abnimmt. Dies entspricht den Ergebnissen in Abbildung 55 und Abbildung 56 (b), wonach ein quasi-linearer Verlauf zwischen der $EBCT_{SC}$ und BV_{SC} im $EBCT_{SC}$ -Bereich von 6–16 s (entspricht dem $EBCT_{LC}$ -Bereich von 10–30 min) besteht. $EBCT_{LC} \gg 30$ min und deren Auswirkung auf den Durchbruchzeitpunkt bedürfen einer weitergehenden Betrachtung vor dem Hintergrund einer erhöhten Betriebsdauer sowie dem stärkeren Einfluss biologischer Prozesse.

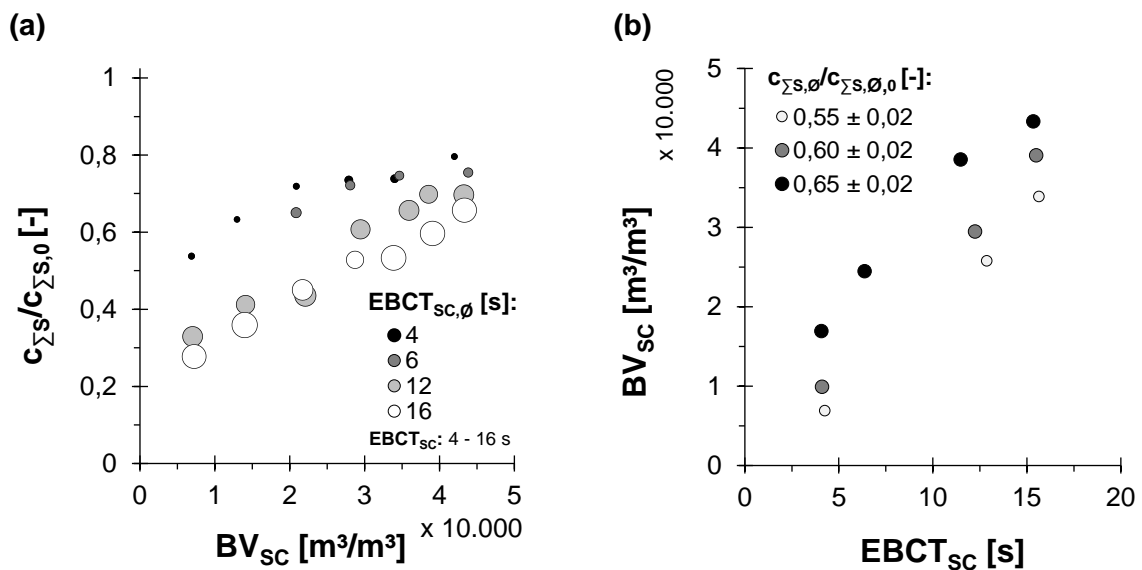


Abbildung 56: Vergleich verschiedener Leerbettkontaktzeiten (EBCT) bei Hydrarffin AR mithilfe von Schnellfilterversuchen (Modell der konstanten Porendiffusion; $t_{Betrieb,max} = 8$ d; $DOC_0 = 7,8 \pm 0,1$ mg/l) anhand (a) der relativen Entfernung von einer Summe von Spurenstoffen ($\sum S$: Amisulprid, Benzotriazol, Candesartan, Carbamazepin, Citalopram, Diclofenac, Irbesartan, Metoprolol, Summe 4.5-Methyl-1H-benzotriazol, Venlafaxin) und (b) der durchgesetzten Bettvolumen (BV) bis zum Erreichen unterschiedlicher Qualitätskriterien

Halb- und großtechnische Untersuchungen

Anhand von Metaanalysen verschiedener halb- und großtechnischer Untersuchungen (wie in Tabelle 17 dargestellt) konnten Benstöm, Nahrstedt, et al. (2017) keinen maßgeblichen Zusammenhang zwischen der EBCT und dem Durchbruchzeitpunkt nachweisen, vgl. Abschnitt 2.4.7. Kårelid et al. (2017) wiesen einen höheren Aktivkohlebedarf bei gleicher DOC_0 -Konzentration für GAK im Vergleich zu PAK bezogen auf die Entfernung der selben organischen Spurenstoffe nach. Für eine 80 %ige Entfernung von BTA, CBZ, DCF oder MET werden etwa 10 – 20 mg PAK/l benötigt, wohingegen die CUR von GAK teilweise im Bereich zwischen 15 – 1.000 mg/l liegt, vgl. Abbildung 13 und Abbildung 14 (Abschnitt 2.4.7).

Ausgehend von der Erkenntnis der RSSCT wird nachfolgend auf die halb- und großtechnischen Ergebnisse der GAK-Filter (S1 – S6) eingegangen. Abbildung 57 zeigt die DOC-Beladung der GAK-Filter mit Hydrarffin AR (a, c) und Hydrarffin CC plus (b, d) in Abhängigkeit der ΣS - (a, b) sowie $\text{SAK}_{254\text{nm}}$ -Entfernung (c, d) unter Berücksichtigung der EBCT (6 – 33 min) und DOC_0 .

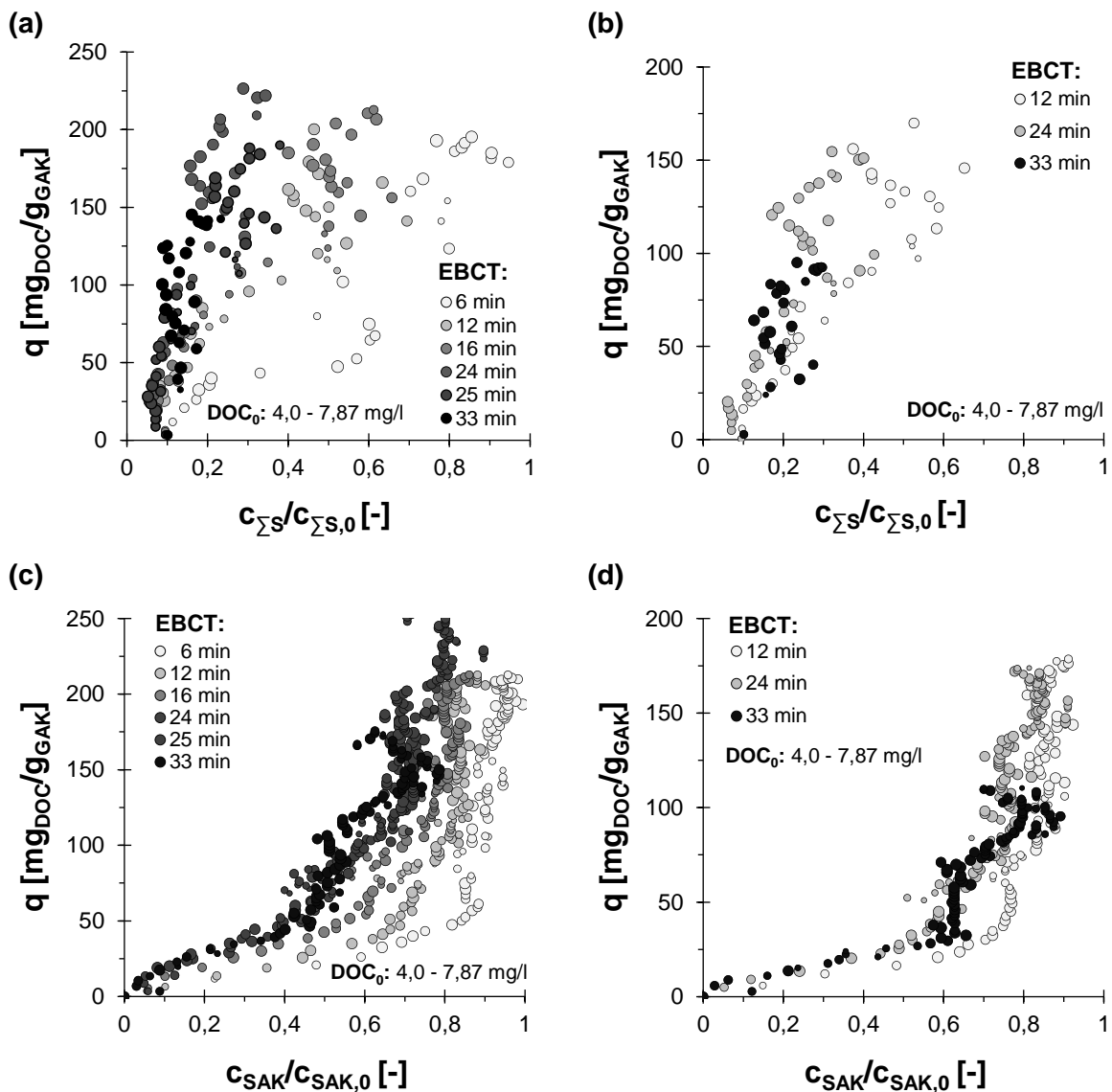


Abbildung 57: Durchbruchkurven für die Aktivkohlen Hydrarffin AR (a, c) sowie Hydrarffin CC plus (b, d) anhand (a, c) der mittleren Entfernung einer Summe von Spurenstoffen (ΣS : Amisulprid, Benzotriazol, Candesartan, Carbamazepin, Citalopram, Diclofenac, Irbesartan, Metoprolol, Summe 4.5-Methyl-1H-benzotriazol, Venlafaxin) sowie (b, d) des spektralen Absorptionskoeffizienten ($\text{SAK}_{254\text{nm}}$) in Abhängigkeit der DOC-Beladung und unter Berücksichtigung der Leerbettkontaktzeit (EBCT) und DOC_0

Der aufgezeigte Zusammenhang zwischen dem Adsorptionsgleichgewicht und der EBCT bei den RSSCT lässt sich ebenfalls auf halb- und großtechnische GAK-Filter übertragen. Unabhängig von der eingesetzten Aktivkohle wird deutlich, dass je höher die EBCT ist, desto größer ist die Ausnutzung der Adsorptionskapazität (Nowotny, 2008), wobei der Unterschied ab 24 min im Vergleich zu 33 min bei SAK_{254nm}-absorbierenden Substanzen sowie $\sum S$ abnimmt. Der Aktivkohlevergleich zeigt, dass die Stofftransportkinetik unbeeinflusst von dem Ausgangsmaterial und der Porenradienverteilung bleibt. Lediglich der Durchbruchzeitpunkt bezogen auf die DOC-Beladung erfolgt bei Hydrffin AR später als bei Hydrffin CC plus.

Trotz steigender Beladung ist eine Stagnation der relativen SAK_{254nm}-Entfernung unabhängig von der EBCT in Abbildung 57 zu erkennen, die auf die Überlagerung von adsorptiven und biologischen Prozessen zurückzuführen ist. Bei abnehmender DOC₀-Konzentration ist ein schlechterer Rückhalt von Substanzen zu beobachten, wohingegen bei steigender Temperatur bedingt durch die biologischen Prozesse eine verbesserte Entfernung bei steigender Beladung erfasst wurde. DOC₀ und Temperatur stehen exemplarisch für verschiedene Einflussfaktoren, die das Durchbruchverhalten von organischen Substanzen beeinflussen, vgl. Abschnitt 6.2.2.

Abbildung 58 zeigt den Zusammenhang der EBCT anhand verschiedener Abbruchkriterien für die (a) relative $\sum S$ - sowie (b) SAK_{254nm}-Entfernung mit der DOC-Beladung von Hydrffin AR sowie die Übertragung der Beladung auf (c) BV und (d) CUR auf. Vergleichend dazu ist der Zusammenhang für Hydrffin CC plus der Abbildung 83 im Anhang zu entnehmen. Als Bezugspunkt wurde die Beladung herangezogen, bei der das Abbruchkriterium zum ersten Mal erreicht wurde. Die DOC-Beladung in Abhängigkeit der EBCT für die $\sum S$ -Entfernung (im c/c_0 -Bereich von 0,15 – 0,3) weist einen quasi-linearen Verlauf auf, wohingegen bei abnehmender SAK_{254nm}-Entfernung ein zunehmend konkaver Verlauf der DOC-Beladung über die EBCT zu beobachten ist. Dies entspricht den Ergebnissen der RSSCT in Abbildung 56 und zeigt, dass eine Übertragbarkeit des Einflusses der Stofftransportkinetik gegeben ist. Demnach nimmt der Einfluss der EBCT > 20 min auf den Durchbruch von UV_{254nm}-absorbierenden Substanzen auf die DOC-Beladung tendenziell ab und bestätigt die Ergebnisse von Reungoat et al. (2011), bei denen nach > 30 min (bis 120 min) keine weitere Steigerung der DOC-Entfernung festgestellt wurde. Dies wird auch anhand des Zusammenhangs der DOC-Beladung mit BV und CUR in Abbildung 58 (c) und (d) deutlich. Trotz der Steigerung der EBCT liegt zwischen 24 min und 33 min ein vergleichbarer Zusammenhang der BV respektive CUR mit der DOC-Beladung vor. Der abnehmende Einfluss ist ebenfalls bei der $\sum S$ -Entfernung (unabhängig von der Aktivkohle) zu erkennen, wobei biologische Prozesse den Durchbruchzeitpunkt bis zum Abbruchkriterium verzögern. Die CUR für $c/c_0 \leq 0,2$ von $\sum S$ beträgt bei einer EBCT von 24 – 33 min etwa 17 – 21 mg/l (Einzeladsorber) und liegt in vergleichbarer Größenordnung mit der Betrachtung von UV_{254nm}-absorbierenden Substanzen bei $c/c_0 \leq 0,7$ mit 18 – 20 mg/l.

Für die Auslegung der GAK-Filter ist somit eine EBCT ≥ 20 min heranzuziehen, sodass unabhängig von der eingesetzten Aktivkohle eine optimale Ausnutzung der Adsorptionskapazität gewährleistet wird. Bitterwolf et al. (2017) wiesen ebenfalls auf den Einfluss der EBCT auf die Leistungsfähigkeit von GAK-Filtern hin, sodass ein ähnlicher Aktivkohlebedarf wie bei PAK-Verfahren vorliegt. Demnach sollte die EBCT bei 25 min für Aktivkohlen mit 1,18 – 2,36 mm und geringer DOC₀-Konzentration (5 – 6 mg/l) liegen. Hierbei ist darauf hinzuweisen, dass die DOC₀-Konzentration lediglich Einfluss auf die Beladung bis zum Abbruchkriterium nimmt und keinen Zusammenhang mit der EBCT aufweist. Benstöm (2017) zeigte anhand von halbtechnischen Filtern, dass bei Verdopplung der EBCT auf 33 min

eine Verschiebung des Durchbruchzeitpunktes um Faktor 1,6 für CBZ erfolgt, wohingegen für DOC eine Verdopplung vorlag. Für DCF wurde eine Steigerung um Faktor 2, infolge der Verdopplung der EBCT erzielt, wobei hier der Einfluss biologischer Prozesse begünstigt wird. $EBCT > 30$ min führen nach Reungoat et al. (2012) zu keiner weiteren Leistungssteigerung in Bezug auf die DOC-Entfernung. Infolge der Abnahme der EBCT von 120 min auf 30 min resultierte jedoch eine Verminderung der Toxizitätsäquivalenten von 62 % auf 32 %. Bei $EBCT < 20$ min ist hingegen mit einem Mehrbedarf an Aktivkohle zu rechnen, der nach Böhler et al. (2012) zwischen Faktor 3 – 5 (für $EBCT = 10 - 15$ min) liegt. Eine Übertragung der Ergebnisse in Bezug auf die Auswahl der EBCT lässt sich durch die Untersuchungen von Zimmer (1988) und Zietzschmann, Müller, et al. (2014) stützen.

In Anwendungsfällen, bei denen die Oberflächendiffusion eine Limitierung darstellt, kann eine $EBCT > 20$ min zur Ausnutzung der Adsorptionskapazität notwendig sein, um somit die Ausnutzung der Adsorptionskapazität zu steigern (von Kienle et al., 1980). Die Ergebnisse von Zhang et al. (2017) deuten zudem darauf hin, dass die Möglichkeit der Verkürzung der EBCT bei Einsatz einer Vorozonung besteht.

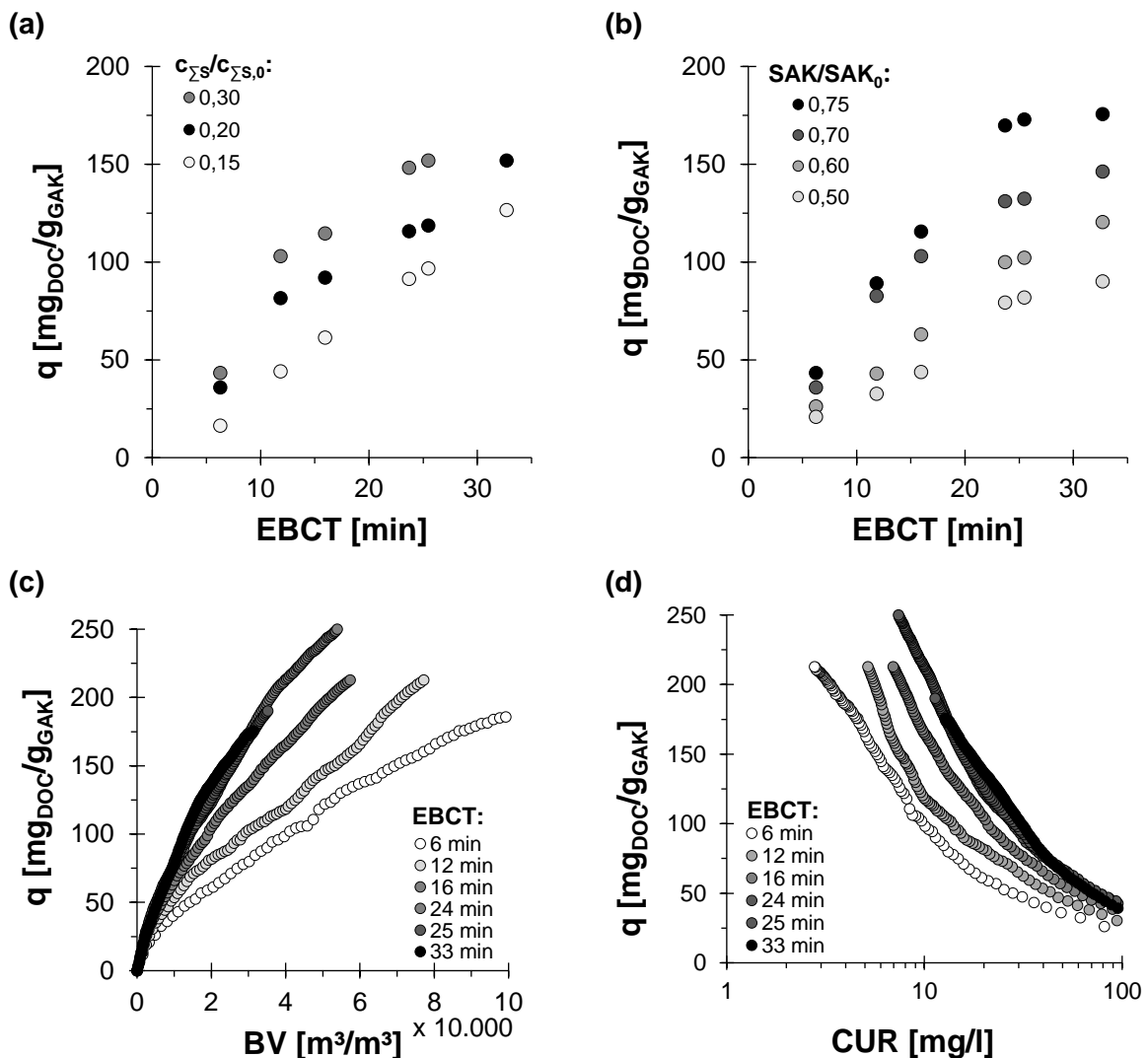


Abbildung 58: Einfluss der Leerbettkontaktzeit (EBCT) auf die DOC-Beladung (q) bis zu verschiedenen Abbruchkriterien anhand (a) der mittleren Entfernung einer Summe von Spurenstoffen (ΣS : Amisulprid, Benzotriazol, Candesartan, Carbamazepin, Citalopram, Diclofenac, Irbesartan, Metoprolol, Summe 4.5-Methyl-1H-benzotriazol, Venlafaxin) und (b) des spektralen Absorptionskoeffizienten (SAK_{254nm}) sowie die Beladung in Abhängigkeit der (c) durchgesetzten Bettvolumen (BV) respektive (d) CUR für Hydraffin AR

Der Einfluss der EBCT auf den Durchbruchzeitpunkt lässt sich ebenfalls auf Einzelsubstanzen übertragen und ist bei Substanzen wie BTA, CBZ, IBS, DCF größer als CST, PMD, GPT, siehe Abbildung 59. Hieraus lässt sich schlussfolgern, dass Substanzen mit einer hohen Adsorptionsaffinität stärker von der EBCT beeinflusst werden, wohingegen mit zunehmender Polarität der Substanzen der Einfluss nachlässt. Das Abbruchkriterium sowie das Potential der Substanzen biologisch entfernt zu werden begünstigen den aufgezeigten Zusammenhang. Ein Vergleich der Leistungsfähigkeit von GAK-Filtern ist demnach (ungeachtet von der Aktivkohle sowie DOC_0) nur bei ähnlicher EBCT zielführend. So liegt beispielsweise für BTA eine um Faktor 1,5 höhere DOC-Beladung bei $\text{EBCT} = 24 \text{ min}$ im Vergleich zu $\text{EBCT} = 12 \text{ min}$ vor. Dies lässt sich zudem auf CBZ und IBS übertragen.

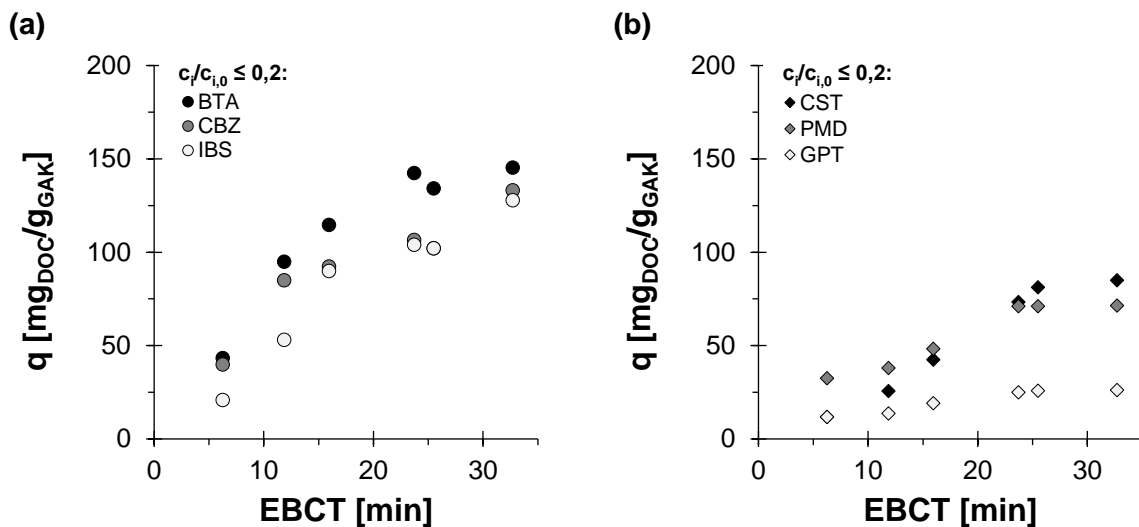


Abbildung 59: Einfluss der Leerbettkontaktzeit (EBCT) auf die DOC-Beladung von Hydrarffin AR (q) bis einem Abbruchkriterium von $c_i/c_{i,0} \leq 0,2$ für (a) gut adsorbierbare Substanzen wie BTA, CBZ und IBS sowie (b) mäßig bis schlecht adsorbierbare Substanzen wie CST, PMD und GPT

Sperlich et al. (2017) konnten ebenfalls bei der Behandlung von Trinkwasser ($\text{DOC}_0 = 4,5 \text{ mg/l}$) zur Entfernung von CBZ, GPT, Oxipurinol und Valsartansäure zeigen, dass bei Erhöhung der EBCT von 15 min auf 30 min eine deutliche Verschiebung des spurenstoffspezifischen Durchbruchzeitpunkts hervorgerufen wird. Nach Zimmer (1988) führt eine $\text{EBCT} > 10 \text{ min}$ zu einem steigenden negativen Einfluss auf die Beladung infolge der physikalischen Porenblockade. Eine negative Auswirkung der Steigerung der EBCT auf die Beladung der Aktivkohle respektive die durchgesetzten BV bis zum Erreichen des Abbruchkriteriums konnte nicht festgestellt werden. Im Gegenteil, mit steigender EBCT und BV nimmt das Verhältnis der zugeführten organischen Fracht zur Biomasse auf der Aktivkohleoberfläche zu. Weiterhin wird deutlich, dass bei einer unzureichenden EBCT ein deutlich höherer Ressourcenbedarf besteht und der Vergleich des Aktivkohleverbrauchs zu PAK-Verfahren nicht zielführend ist, vgl. Abbildung 13. Die EBCT wird durch den mittleren Korndurchmesser (d_{50}), der maßgebend für die Adsorptionsgeschwindigkeit ist, beeinflusst (Bonvin et al., 2016). Grundsätzlich gilt, dass je geringer d_{50} , desto kleiner kann die EBCT bei gleichbleibender Aktivkohleausnutzung gewählt werden. Hierzu sind jedoch weitere Untersuchungen vorzunehmen, die den Einfluss von GAK (äquivalent zu PAK) mit geringeren d_{50} aufzeigen. Die Anwendung von Aktivkohlen mit kleinerem d_{50} ist aus betrieblichen Gründen beschränkt. Feststoffe im Zulauf werden durch eine kleinere Körnung vermehrt durch den Effekt der Oberflächenfiltration zurückgehalten, woraus ein kürzeres Spülintervall resultiert. Weiterhin besteht die Gefahr des Austrags von Aktivkohle.

6.2 Betriebsparameter und -verhalten

6.2.1 Einfluss der Vorbehandlung

Im Zuge der Untersuchungen wurden drei verschiedene Zulaufqualitäten (Ablauf TF, Ablauf MF|UF und deren Mischung), die aus den Verfahren zur weitestgehenden Feststoffentfernung resultieren, betrachtet. Alle Vorbehandlungsverfahren entfernten AFS < 2 mg/l respektive TB < 1 FNU, womit der Einfluss der Feststoffbelastung auf die GAK-Filter vernachlässigbar ist. Trotz der weitestgehenden Feststoffentfernung (jedoch unvollständigem Rückhalt von Mikroorganismen bei der TF, vgl. Abschnitt 5.2.4) mussten alle Filter (unabhängig von der Vorbehandlung) maßgeblich infolge der Abundanz von Mikroorganismen und des damit initiierten Biomassewachstums gespült werden. Filterunabhängig zeigen die Ergebnisse, dass die Spülintervalle mit zunehmender Betriebszeit steigen und sich anschließend einpendeln. Die Spülhäufigkeit weist weiter eine Abhängigkeit zur Abwassertemperatur und Nährstoffkonzentration auf (siehe Abschnitt 6.2.2). Tabelle 15 stellt die Übersicht der Spülhäufigkeit sowie spezifischen Spülwassermenge in Abhängigkeit der Vorbehandlung dar.

Tabelle 15: Übersicht der Betriebszeit bis zur ersten Spülung ($t_{1. \text{ Spülung}}$), Betriebszeit der Filter (t_{Betrieb}), Anzahl der Spülungen ($n_{\text{Spülung}}$), durchschnittlichen Spülhäufigkeit ($h_{\text{Spülung}, \emptyset}$), sowie der spezifischen Spülwassermenge (spez. $Q_{\text{Spülung}}$) in Abhängigkeit der Aktivkohlefilter (S1 – S6) respektive der Vorbehandlung (siehe Tabelle 7)

	#	$t_{1. \text{ Spülung}}$ [d]	t_{Betrieb} [d]	$n_{\text{Spülung}}$ [-]	$h_{\text{Spülung}, \emptyset}^{(1)}$ [1/Wo]	spez. $Q_{\text{Spülung}}$ [l/m ³ _{GAK}]
S1	TF+MF UF ⁽²⁾	161	398	27	0,8	0,6
	TF ⁽³⁾		254	40	1,1	1,5
	Σ		652	67	1,0	1,0
S2	TF+MF UF ⁽²⁾	21	398	28	0,5	3,0
	TF ⁽³⁾		254	19	0,6	2,6
	MF		322	10	0,2	2,3
	Σ		974	57	0,4	2,7
S3	TF+MF UF ⁽²⁾	21	398	29	0,5	3,2
	TF ⁽³⁾		254	20	0,6	2,3
	MF		322	7	0,2	0,9
	Σ		974	56	0,4	2,2
S4	TF ⁽³⁾	21	407	65	1,2	12,4
	MF		322	13	0,3	2,1
	Σ		729	78	0,8	7,9
S5	TF ⁽³⁾	21	407	62	1,1	10,4
	MF		322	12	0,3	2,1
	Σ		729	74	0,7	6,8
S6	MF UF	122	722	10	0,1	0,7

(1) Durchschnittliche Spülhäufigkeit ($h_{\text{Spülung}, \emptyset}$) berücksichtigt den Zeitraum ab der 1. Spülung der Aktivkohlefilter

(2) Betrieb von TF mit PES-14 und PES-14-DW

(3) Betrieb von TF mit PES-14, PES-14-DW und UFH-12

Der Vergleich zwischen S4|S5 und S6 zeigt, dass durch die Vorbehandlung mittels MF im Vergleich zu TF die erste Spülung anstatt nach 21 d erst nach 122 d erfolgen musste. Bis dato wurde S4 bereits 20-mal mit einem Abstand von etwa 7 d gespült. Die erste Spülung von S2|S3 erfolgte zudem (wie bei S4|S5) nach 21 d trotz der Mischung aus TF und MF. Die Untersuchungen von Knopp et al. (2013) zeigen ebenfalls den Einfluss der weitestgehenden Feststoffabscheidung sowie Entfernung von Mikroorganismen durch MF auf die Spülhäufigkeit von halbertechnischen GAK-Filtern. Ohne die membranbasierte Vorbehandlung lag die Spülhäufigkeit um etwa Faktor 3 höher. Im Falle von partikulären Stoffen im Filterzulauf

identifizierten Bornemann et al. (2012) eine AFS-Belastung $\leq 2 \text{ kg}/(\text{m}^3_{\text{Filterbett}} \cdot \text{Sp\"ulung})$, wobei eine AFS-Konzentration $< 5 \text{ mg/l}$ im Ablauf unterschritten wurde. Benst\"om et al. (2014) zeigte, dass bei AFS = $19,9 \text{ mg/l}$ ($n = 31$) und einer resultierenden AFS-Belastung von $1,8 \text{ kg}/\text{m}^3_{\text{Filterbett}}$ pro Sp\"ulung Ablaufkonzentrationen von $3,7 \text{ mg/l}$ ($n = 25$) erzielt werden. Die Korngr\"o\ss e lag hierbei bei $1,4 - 2,5 \text{ mm}$ (HCR 700, CSC). Weiterhin konnte basierend auf zwei weiteren GAK-Filtern mit Korngr\"o\ss e von $0,5 - 2,5 \text{ mm}$ (NRS GA, Norit) und $1,0 - 2,4 \text{ mm}$ (Resorb HC, Jacobi) aufgezeigt werden, dass bei AFS-Konzentrationen von etwa 30 mg/l im Zulauf die maximale AFS-Belastung bis zur R\"ucksp\"ulung nur noch bei $0,5 - 0,6 \text{ kg}/(\text{m}^3_{\text{Filterbett}} \cdot \text{Sp\"ulung})$ liegt, wobei die Einhaltung von Ablaufkonzentrationen $< 3,9 \text{ mg/l}$ erfolgte. Ausgehend davon stehen die Sp\"ulung der halb- und gro\ss technische GAK-Filter nicht im Zusammenhang mit der AFS-Zulaufbelastung.

Die Sp\"ulung f\"uhrt zu einer L\"angsvermischung und Stratifikation der Aktivkohle (ma\ss geblich in den halbtechnischen Filtern), die jedoch keine negativen Auswirkungen auf den Durchbruch von Spurenstoffen hatte, vgl. Corwin et al. (2011). Es konnte gezeigt werden, dass bedingt durch den R\"uckhalt von Feststoffen und Mikroorganismen die membranbasierte Vorbehandlung zu einer spezifischen Sp\"ulh\"aufigkeit von $0,1 \text{ l/Wo}$ f\"uhrte. Im Vergleich dazu ist bei der Vorbehandlung mit TF eine Sp\"ulung von durchschnittlich $1,2 \text{ l/Wo}$ notwendig. Der Vergleich zwischen S1 und S2/S3 zeigt, dass eine \"Ubertragung der Ergebnisse von halbtechnisch zu gro\ss technisch bei gleichen Zulaufbedingungen nur bedingt m\"oglich ist. Dies ist auf den Filterquerschnitt sowie die ma\ss gebliche Ansiedlung der Organismen in der oberen Zone der halbtechnischen Filter zur\"uck zu f\"uhren. Zudem wurde das Sp\"ulkriterium durch die nicht automatisierte Sp\"ulung zeitweise aus betrieblichen Gr\"unden unterschritten. Grunds\"atzlich ist die Tendenz, dass infolge der Vorbehandlung mittels TF eine im Vergleich zu membranbasierten Verfahren h\"ohere Sp\"ulh\"aufigkeit zu verzeichnen ist. Bei identischen Zulaufbedingungen und gleichem Zeitpunkt der Inbetriebnahme ist kein Unterschied zwischen Hydraffin AR und Hydraffin CC plus zu beobachten, sodass auf eine \"ahnliche Besiedlung der Aktivkohle mit Mikroorganismen sowie Beeinflussung der Resttr\"ubung geschlossen wird. F\"ur den gro\ss technischen Betrieb von GAK-Filtern mit AFS $< 2 \text{ mg/l}$ ist mit einer Sp\"ulh\"aufigkeit von einmal pro Woche zu rechnen, wobei erh\"ohnte N\"ahrstoff- und Feststoffkonzentrationen zu Abweichungen f\"uhren (siehe Abschnitt 6.2.2).

Eine Desorption von Spurenstoffen w\"ahrend der Sp\"ulung ist auszuschlie\ss en (Benst\"om, 2017; Corwin et al., 2010). Die Sp\"ulh\"aufigkeit nimmt ebenfalls keinen Einfluss auf die adsorptive Spurenstoffentfernung. Dies entspricht Knopp, Prasse, et al. (2016), die keinen Unterschied in der Entfernung von BTA, DCF, SMX, 4FAA und ATS bei GAK-Filtern mit und ohne membranbasierter Vorbehandlung nachweisen konnten. Benst\"om (2017) zeigte basierend auf zwei unterschiedlichen Kl\"aranlagen mit vergleichbarer DOC_0 -Konzentration ($14,2$ und $15,2 \text{ mg/l}$) sowie EBCT (14 respektive 16 min), dass trotz AFS₀-Konzentration von $29,7 \text{ mg/l}$ im Gegensatz zu $3,7 \text{ mg/l}$ und dem daraus resultierenden Sp\"ulintervall von $0,2 \text{ d}$ und 44 d keine Auswirkung auf die Spurenstoffentfernung besteht. Somit sind bei hohen AFS₀-Konzentrationen lediglich betriebliche Einfl\"usse zu erwarten.

6.2.2 Einfluss von biologischen Prozessen

Durch die Betrachtung der Sp\"ulh\"aufigkeit und -wasserqualit\"at sowie der Substrat- und N\"ahrstoffkonzentrationen im Zulauf lassen sich R\"uckschl\"usse auf die Sp\"ulergebnisse sowie die Entwicklung eines Biofilms auf der Aktivkohleoberfl\"ache treffen. Bedingt durch eine Vielzahl von Faktoren, die zur R\"ucksp\"ulung und demnach bei nahezu feststofffreiem Zulauf zum

Biofilmwachstum führen, wird nachfolgend anhand ausgewählter Parameter auf die biologischen Prozesse sowie deren Zusammenhänge eingegangen. Abbildung 60 stellt die Spülereignisse der großtechnischen GAK-Filter charakterisiert mittels (e) der Fracht an organischer Trockensubstanz (oTS) pro Spülung dar, wobei der Vergleich zu:

- (a) dem Verlauf des Filterwiderstands (als Kennzeichen für die Anreicherung von Biomasse im Filter) sowie Q/Q_{\max} (als Indikator für verschiedene Konzentrationsgradienten),
- (b) der Abwassertemperatur (T) sowie der O_2 -Konzentration im Zu- und Ablauf,
- (c) der DOC_0 -Konzentration inklusive der relativen Entfernung von DOC sowie GPT und 4FAA (als Indikatoren für biologischen Abbau),
- (d) dem Verlauf der reduzierten Fracht an O_2 und CSB sowie der sRP_0 -Konzentration,
- (e) den NH_4-N_0 - und NO_2-N_0 -Konzentrationen

erfolgt. Grundsätzlich führt die Vorbehandlung und der Filterbetrieb mit geringer Spülhäufigkeit zur Anreicherung von Biomasse, die die Spurenstoffentfernung begünstigen. Mit zunehmender Betriebszeit nimmt die Adsorptionskapazität ab und der primäre Mechanismus für die Entfernung von organischen Substanzen stellt die biologische Oxidation dar (Carlson et al., 1994). Die Ergebnisse lassen auf biologische Aktivität im GAK-Filter schließen, wodurch die Entfernung von nicht bis schlecht adsorbierbaren Spurenstoffen, die biologisch zugänglich sind, positiv beeinflusst wird (Lauderdale et al., 2012; Reungoat et al., 2011; Sbardella et al., 2018). Durch Kombination aus adsorptiver und biologischer Entfernung erfolgt eine Verschiebung des Durchbruchzeitpunktes, der mit fortschreitender Filterlaufzeit durch Zunahme der biologischen Aktivität und Stabilisation des Biofilms begünstigt wird (Sbardella et al., 2018).

Infolge der weitestgehenden Feststoffentfernung ist der kontinuierliche Druckanstieg maßgeblich auf die Anreicherung von Biomasse im GAK-Filter zurückzuführen. Dies ist ebenfalls, begünstigt durch die ansteigende Temperatur im Verlauf der relativen GPT- sowie 4FAA-Entfernung zu erkennen, vgl. Abbildung 60 (c). GPT als schlecht adsorbierende Substanz bricht bereits nach 40 – 50 d durch, wird jedoch biologisch entfernt, woraus die Stagnation des Durchbruchs zwischen $c/c_0 = 0,3 - 0,4$ resultiert, vgl. Reungoat et al. (2011). Die teilweise schlechte Entfernung ist auf geringe Zulaufkonzentrationen der organischen Substanzen (sowie Nährstoffe) zurückzuführen und lässt sich anhand $Q/Q_{\max} > 0,4$ exemplarisch aufzeigen, vgl. Abbildung 60 (a). Das Transformationsprodukt Gabapentin-Lactam wurde korrespondierend dazu ebenfalls nachgewiesen. Hellauer et al. (2017) zeigten anhand von Bodensäulen, dass GPT unter aeroben Milieubedingungen zu 53 % entfernt wird.

Eine höhere EBCT wirkt sich stärker auf biologisch abbaubare Substanzen, aufgrund des entscheidenden Einflusses der Substrataufnahme, aus (Terry et al., 2018). Weiterhin ist davon auszugehen, dass biologisch (gut) abbaubare organische Substanzen im Kläranlagenablauf (siehe Abschnitt 4.1.2) in der oberen Filterschicht (und somit bei geringer EBCT) entfernt werden sowie mit zunehmender Filterbetttiefe lediglich biologisch schwerabbaubare Substanzen verbleiben (Reungoat et al., 2012). Zhang et al. (2017) zeigten, dass eine EBCT von 18 min im Vergleich zu 10 min eine etwa 50 % höhere DOC-Entfernung, bei vergleichbarer Konzentration an Adenosintriphosphat (kurz: ATP; als Indikator für die biologische Aktivität) verursacht. Sperlich et al. (2017) stellt ebenfalls in bGAK-Filtern zur Behandlung von Trinkwasser unter aeroben Milieubedingungen ($O_2 = 7,4 \text{ mg/l}$) eine 40 %ige Entfernung von GPT bei EBCT = 30 min fest, wohingegen bei EBCT = 15 min lediglich 20 % entfernt wurden. GPT dient somit als Indikator für die Aktivität biologischer Prozesse in GAK-Filtern. 4FAA als mittel/ mäßig adsorbierbare Substanz zeigt ein ähnliches Verhalten auf. In Phasen steigender Abwassertemperaturen $> 15^\circ\text{C}$ nimmt die Entfernung von 4FAA, durch die Zunahme der

biologischen Aktivität zu. Die Verläufe von GPT und 4FAA sind reproduzierbar und wurden ebenfalls in den halbtechnischen Filtern (S2, S3) beobachtet, vgl. Abbildung 69 (c).

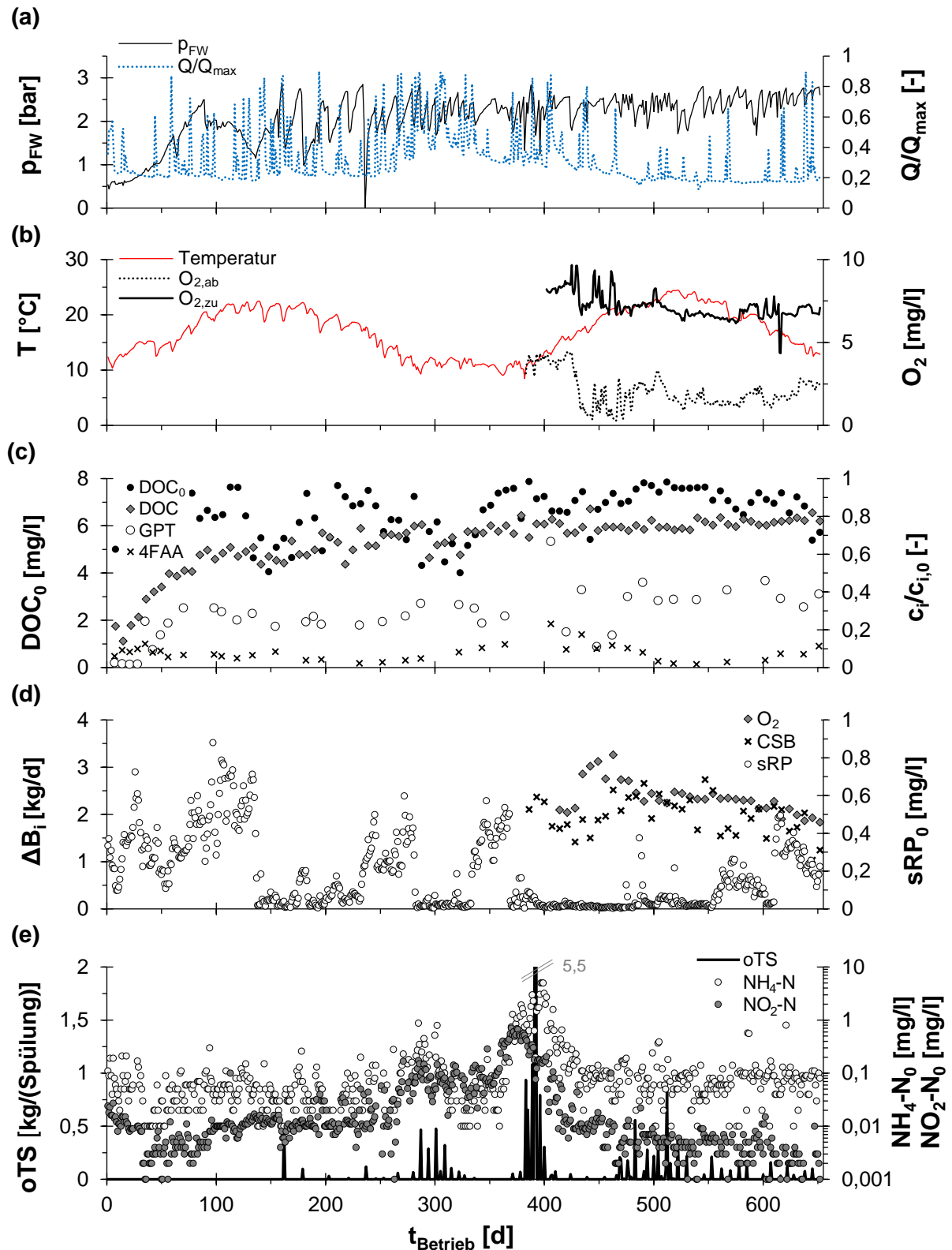


Abbildung 60: Betriebsdaten der bGAK-Filter (S1; EBCT = $26,1 \pm 1,7$ min; $v_F = 9,3 \pm 0,5$ m/h) zur Charakterisierung des Einflusses der Spülhäufigkeit und -qualität anhand (a) des Filterwiederstandes (p_{FW}), (b) der Abwassertemperatur (T) sowie der O_2 -Konzentration im Zu- und Ablauf, (c) der DOC_0 -Konzentration und relativen Entfernung (c_i/c_0) von DOC sowie Gabapentin (GPT) und 4-Formylaminoantipyrin (4FAA), (d) dem Verlauf der reduzierten Fracht an O_2 und CSB inklusive der sRP_0 -Konzentration sowie (e) der organischen Trockensubstanzfracht (oTS) pro Spülung im Zusammenhang mit der NH_4-N_0 - und NO_2-N_0 -Konzentrationen über den Untersuchungszeitraum

Die O_2 -Konzentration im Zulauf von $7,3 \pm 0,7 \text{ mg/l}$ ($n = 314$) und im Ablauf von $2,3 \pm 1,1 \text{ mg/l}$ ($n = 323$) zeigt eine deutliche O_2 -Abnahme. Anhand des Vergleichs der entfernten CSB-Fracht ist zu erkennen, dass diese mit dem täglichen O_2 -Bedarf zusammenhängt und somit auf maßgeblich biologische Prozesse bei der Entfernung organischer Substanzen geschlossen werden kann. Die minimale O_2 -Ablaufkonzentration lag bei etwa $0,3 \text{ mg/l}$ und deutet auf eine (phasenweise) O_2 -Limitierung respektive anoxische Bedingungen in den unteren Schichten des abwärts durchströmten Filters hin. Reungoat et al. (2011) gehen demnach von einer O_2 -Limitierung für eine weitere DOC-Entfernung aus. Infolge der O_2 -Zehrung über die Filterbetttiefe in den halbertechnischen GAK-Filtern konnte ebenfalls eine O_2 -Limitierung nachgewiesen werden, vgl. Abbildung 61 (a). Die lineare O_2 -Abnahme über die Filterbetttiefe führt in Phasen höherer Abwassertemperaturen ($> 25^\circ \text{C}$) und/ oder geringer O_2 -Zulaufkonzentrationen zu $O_2 \ll 1 \text{ mg/l}$ im unteren Bereich der Filter, siehe Abbildung 90 im Anhang. Dies entspricht den Ergebnissen von Meda (2014), demnach aerobe Bedingungen bis auf etwa $0,5 \text{ m}$ Tiefe bei einer Filterbettlänge von $2,8 \text{ m}$ vorherrschten und somit das anoxische Filterbettvolumen bei ungelüfteten Adsorbern $< 35 \%$ betrug. Bei $T > 20^\circ \text{C}$ liegt ein Maximum der biologischen Aktivität vor, sodass $> 80 \%$ des O_2 über die Filterbetttiefe gezehrt werden, wohingegen bei $T < 15^\circ \text{C}$ lediglich $< 50 \%$ O_2 -Zehrung zur biologischen Oxidation von organischen Substanzen verwendet wird. Trotzdem unterliegt die Entfernung von GPT und 4FAA nur geringen Schwankungen, vgl. Abbildung 60 (c).

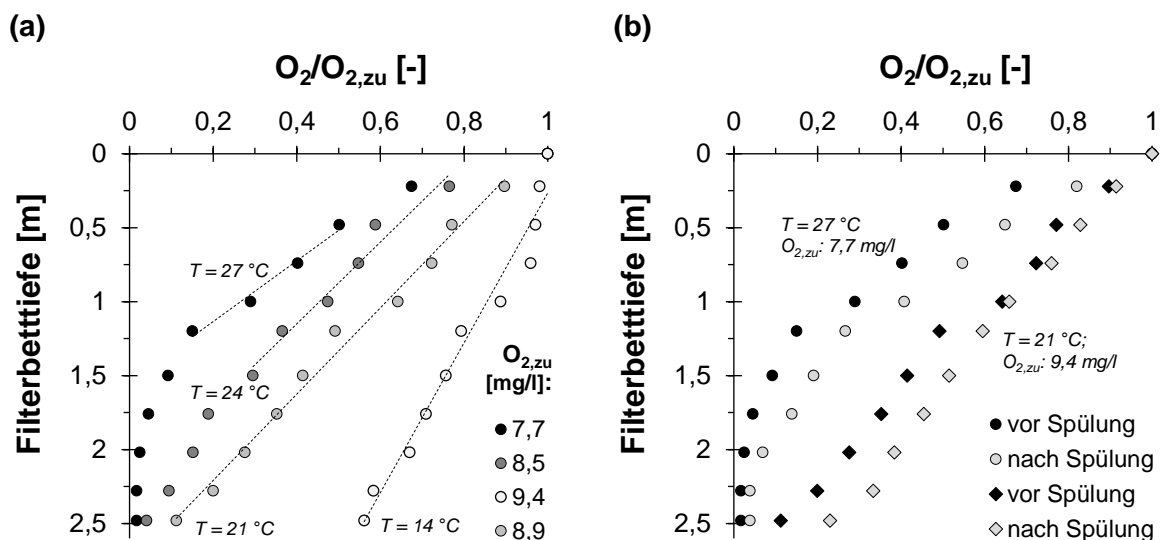


Abbildung 61: Sauerstoffzehrung ($O_2/O_{2,zu}$) über die Filterbetttiefe (a) bei verschiedenen Abwassertemperaturen sowie O_2 -Zulaufkonzentrationen (t_{Betrieb} : 874 – 971 d; S2) und (b) vor und (60 min) nach der Spülung

Weiterhin ist darauf hinzuweisen, dass Aktivkohle nicht nur organische Substanzen, sondern auch O_2 adsorbiert (Prober et al., 1975). Hierdurch wird eine oxidative Reaktion an der Aktivkohleoberfläche (mit adsorbierten Substanzen) hervorgerufen (Hubele, 1985; Jin et al., 2013). Topalian (1982) zeigte bei der Behandlung von huminstoffhaltigem Grundwasser mit Aktivkohlefiltern, dass durch erhöhte O_2 -Konzentrationen $> 8 \text{ mg/l}$ weder eine Begünstigung der biologischen Vorgänge noch eine direkte Oxidation der Aktivkohleoberfläche resultiert. Viele organische Spurenstoffe (wie Acyclovir, Bezafibrat und Atenolol) werden unter fast allen aerob biologischen Prozessen entfernt, wohingegen Substanzen wie DCF oder Diuron spezifische aerobe Prozesse erfordern und einige Substanzen wie VLF oder ATS, mit hoher aerober Persistenz, benötigen wiederum anaerobe Milieubedingungen (Falås et al., 2016). Somit führt die Kombination verschiedener aerober und anaerober Prozesse zu einem

erweiterten Spektrum, das biologisch entfernt wird. Im Allgemeinen wurden unter anoxischen Bedingungen eine geringere Entfernung von Spurenstoffen festgestellt, als in vergleichbaren Systemen in Gegenwart von O₂ (Alvarino et al., 2018). Durch eine ausreichende O₂-Versorgung über die Filterbetttiefe wird somit die vorwiegend oxidative Entfernung der Spurenstoffe gewährleistet.

Die Spülung der GAK-Filter führt zu einer Abminderung der O₂-Zehrung (vgl. Abbildung 61 (b)), die jedoch keinen dauerhaften (negativen) Einfluss auf die Biofilmmaktivität aufgezeigt haben. Liao et al. (2015) zeigten, dass durch die Rückspülung (von GAK-Filtern zur Trinkwasseraufbereitung) die anhaftende Biomasse signifikant reduziert wird, jedoch ein schnelles Angleichen (nach 2 d) der bakteriellen Vielfalt und Gemeinschaft auf das Niveau vor der Rückspülung erfolgt. Gibert et al. (2013) wiesen ebenfalls (in GAK-Filtern zur Trinkwasseraufbereitung) einen Aufbau der Biomassekonzentration innerhalb des Spülzyklus auf das Niveau vor der Spülung hin. Die Spülung wird (analog zu den durchgeführten Untersuchungen) mittels eines Luft- (21,6 Nm³/(m²·h); $t_{RS,Luft} = 2 \text{ min}$) und Wasser-Gemisches (28,8 Nm³/(m²·h); $t_{RS,BW} = 2 \text{ min}$) mit vergleichbarer Intensität durchgeführt.

Mikroorganismen entfernen Spurenstoffe hauptsächlich durch Co-Metabolismus (Alvarino et al., 2018; Zearley et al., 2012). Dazu nutzen diese gelöste organische Substanzen als primäres Substrat (Rittmann et al., 2001). Die DOC₀-Konzentration lag bei 6,4 ± 1,0 mg/l, mit einem biologisch abbaubaren Anteil von 21,5 ± 8,2 %. Zwischen Betriebstag 370 – 420 lagen Spitzenkonzentrationen von zeitweise NH₄-N = 5 mg/l und NO₂-N = 0,7 mg/l sowie sRP = 0,2 mg/l vor. Sequenzielle Spitzenkonzentrationen an Nährstoffen im Zulauf regen die biologische Aktivität im Filter an (Chu et al., 2005), womit durch optimale Nährstoffverhältnisse eine Leistungssteigerung der biologischen Aktivität ermöglicht wird. Mit zunehmender Konzentration der Nährstoffe sowie Substrat im Filter wird das Biofilmwachstum angeregt. In den Phasen niedriger Temperatur (< 10 °C) ist die Nitrifikation in der biologischen Stufe limitiert, somit kommt es zu erhöhten NH₄-N- und NO₂-N-Konzentration im Ablauf der Kläranlage. Aus Abbildung 60 (e) wird deutlich, dass die NH₄-N₀- und NO₂-N₀-Konzentration die maßgeblichen Einflussfaktoren für die Spülhäufigkeit und -intensität sind. Um die Betriebstage 300, 400 und 500 liegt ein DOC : NH₄-N : sRP-Verhältnis von > 20 : 5 : 1 vor, was auf optimale Nährstoffverhältnisse für die Biomasse hindeutet (Liu et al., 2001). Bedingt durch das optimale Nährstoffverhältnis (Lauderdale et al., 2012), trotz der Abwassertemperaturen zwischen 10 °C und 13 °C lag ein vermehrter Austrag an oTS durch das Spülwasser sowie ein minimales Spülintervall von 1 – 2 d vor. Ein Austrag von Biomasse im Ablauf der Filter konnte über den gesamten Betriebszeitraum nicht festgestellt werden.

Die Laborversuche von Chu et al. (2005) zeigen bei Zugabe von NH₄-N auf ≥ 0,5 mg/l oder sRP auf ≥ 0,01 mg/l ein vermehrtes Biofilmwachstum, wobei Konzentrationen von NH₄-N = 0,1 mg/l respektive sRP = 0,005 mg/l keinen Effekt aufweisen. Scholz et al. (1997) weisen ebenfalls, unter nährstofflimitierten Bedingungen (TOC₀ = 1,1 mg/l; sRP₀ = 0,07 mg/l) eine Biofilmbildung nach, die zur Entfernung von organischen Substanzen führt. Die Untersuchungen von Reungoat et al. (2012) an großtechnischen bGAK-Filtern nach einer Vorozonung (0,4 – 0,8 mg O₃/mg DOC) deuten zudem auf das Biofilmwachstum bei geringer Nährstoffkonzentration (sRP₀ < 0,02 mg/l; NH₄-N₀ < 0,18 – 1,36 mg/l; NO₂-N₀ < 0,04 mg/l; NO₃-N₀ < 1,14 mg/l; DOC₀ = 4,2 – 8,1 mg/l) hin. Somit ist von keiner Beeinträchtigung der Biofilmbildung und Aktivität infolge der weitestgehenden sRP-Entfernung auszugehen. Eine Erhöhung der Filtrationsdauer bis zur Rückspülung wurde durch geringe Konzentrationen von

sRP < 0,05 mg/l sowie $\text{NH}_4\text{-N}$ < 0,15 mg/l im Zulauf der GAK-Filter erreicht. Hierbei konnte das Spülintervall auf > 14 – 20 d gesteigert werden und liegt im Vergleich zu Kårelid et al. (2017), Merkel et al. (2015) oder Knopp, Yang, et al. (2016) um Faktor 2 – 6 höher. Dies ließ sich ebenfalls bei Abwassertemperaturen von < 10 °C unabhängig von der Nährstoffkonzentration beobachten. Grundsätzlich hat sich gezeigt, dass die sRP-Konzentration < 0,1 mg/l sowie niedrige Temperaturen keine Limitierung für die Aktivität und das Wachstum darstellen, wobei im Hinblick auf Phosphor eine Akkumulation nicht ausgeschlossen werden kann. Dennoch findet das Biofilmwachstum auch unter limitierten Nährstoffbedingungen und Substratbedingungen statt, deren Einfluss auf die biologische Entfernung von Spurenstoffen gering ist.

Der Glühverlust der Trockenmasse im Spülwasser betrug $63,1 \pm 11,2 \%$ ($n = 143$; S1). Bedingt durch die weitestgehende Phosphorentfernung und den damit verbundenen überstöchiometrischen Fällmitteleinsatz variierte der Gehalt von Fe zwischen 11 – 357 g/kg TR respektive Al zwischen 3 – 151 g/kg TR ($n = 27$). Korrespondierend unterlag der P-Gehalt im Spülwasser ebenfalls Schwankungen zwischen 3 – 96 g/kg TR ($n = 27$), wobei die Zunahme des pTP im Spülwasser mit dem Anstieg an Al oder Fe einherging. Demnach ist auf eine Bindung des Phosphors mit Fe respektive Al bedingt durch die Akkumulation partikulärer Metallphosphorverbindungen aus der vorgelagerten Verfahrensstufe zu schließen. Eine Einflussnahme auf die biologischen Effekte (beispielsweise GPT-Entfernung) konnte durch die (phasenweise) geringen sRP-Konzentrationen (< 0,1 mg/l) nicht festgestellt werden.

Abbildung 62 stellt den Konzentrationsverlauf von oTS in Abhängigkeit der (a) Filterbetttiefe (für S1) sowie (b) Spülhäufigkeit (für S2, S4, S6) dar. Die oTS-Konzentration der Biomasse nimmt mit zunehmender Filterbetttiefe (bei abwärts durchströmten Filtern) ab und lag für die großtechnischen Systeme mit einem Filterbett von 4 m bei $3,5 \pm 1,4 \text{ kg oTS/m}^3_{\text{GAK}}$ ($n = 24$). Die ermittelte Biomassekonzentration liegt in ähnlicher Größenordnung wie bei Biofiltern, die als nachgeschaltete Nitrifikationsstufen ausgeführt sind. Meda (2014) ermittelte eine oTR-Konzentration von 0,9 – 6,2 kg/m³ und zeigte, dass bei zunehmender v_F eine Abnahme der Biomassekonzentration zu verzeichnen ist. Der Austrag von oTS pro Spülung betrug unter Annahme eines Gleichgewichtszustandes in der Plateauphase < 10 % der Gesamtmasse in den großtechnischen Filtern (S1).

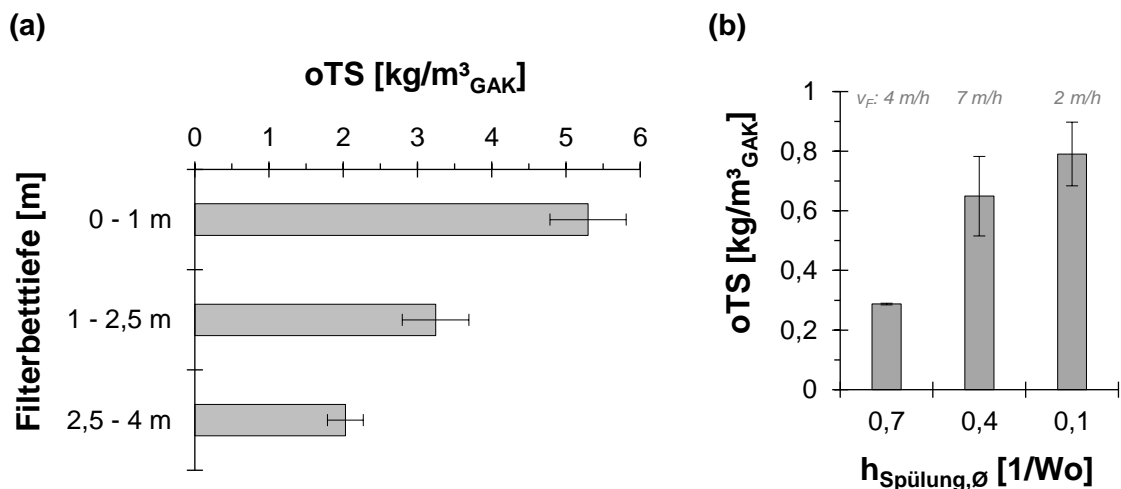


Abbildung 62: Konzentrationsverlauf der organischen Trockensubstanz (oTS) pro Filterbettvolumen in Abhängigkeit der (a) Filterbetttiefe (für S1) sowie (b) Spülhäufigkeit ($h_{\text{Spülung},\emptyset}$; für S2, S4, S6)

Der Vergleich in Abbildung 62 zeigt, dass in den halbtechnischen Systemen eine deutlich geringere oTS-Konzentration als in S1 vorliegt. Dies ist auf die unterschiedlichen Intensitäten der Spülung zwischen den halb- und großtechnischen Filtern zurückzuführen, vgl. Tabelle 23 im Anhang. Ein maßgeblicher Unterschied in der GPT- oder 4FAA-Entfernung konnte, trotz geringer Biomassekonzentration nicht beobachtet werden. Dies könnte auf (hohe) Biofilm(aktivität) in Nischen der Aktivkohleoberfläche, wie großen Makroporen hindeuten. Der Vergleich in Abbildung 62 (b) zeigt deutlich, dass bei ähnlicher Spülgeschwindigkeit, trotz unterschiedlicher v_F , eine Abnahme der oTS-Konzentration mit steigender Spülhäufigkeit (vgl. Tabelle 15) zu beobachten ist. GAK hat sich als robuste Aufwuchsfläche für Biofilme herausgestellt, die nicht so empfindlich auf Schwankungen der Abwassertemperatur reagieren (Basu et al., 2016).

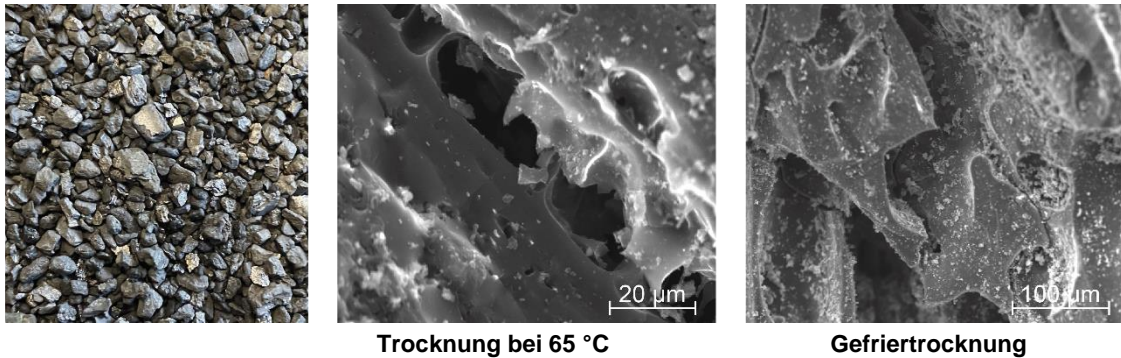
Die Abnahme der Biomassekonzentration über die Filterbetttiefe konnte ebenfalls visualisiert werden. Abbildung 63 stellt Aufnahmen der Aktivkohle von S1 nach 652 d über die Filterbetttiefe im Vergleich zur Frischkohle dar. Bedingt durch den Präparationsprozess, wird der Biofilm nicht in seiner ursprünglichen Struktur dargestellt. Beide Präparationsprozesse, Trocknung bei 65 °C oder Gefriertrocknung, lassen auf eine Besiedlung der Aktivkohleoberfläche schließen. Topalian (1982) zeigte ebenfalls mit REM-Aufnahmen, dass die Mikroorganismen keine geschlossene Schicht auf der Aktivkohleoberfläche bilden und somit die Porenzugänge frei bleiben. Die Aktivkohle verfügt über ein heterogenes Porensystem, wobei die Mikroorganismen von den meisten intrapartikulären Poren ausgeschlossen sind (Liu et al., 2007), sodass von einer maßgeblich oberflächlichen Besiedlung der GAK ausgegangen wird, vgl. Walker et al. (1998). Abbildung 63 (b) und (c) zeigen die Besiedlung von Makroporen (> 50 nm), die eine Nische für die Mikroorganismen (Wright et al., 1995) darstellen (siehe ebenfalls Abbildung 91 im Anhang).

Die spezifische Oberfläche der für die Mikroorganismen zugänglichen Poren > 1 μm liegt bei < 1 %, nichts desto trotz bietet GAK eine etwa 10-mal größere Oberfläche als Sand oder Anthrazit (Knezev, 2015). Der Effekt auf die Adsorption durch die Besiedlung der äußeren Oberfläche und Bereiche von Makroporen mit Mikroorganismen ist vernachlässigbar (Perrotti et al., 1974). Zwar sind die Mikroorganismen nicht in der Lage, in die Mesoporen vorzudringen, jedoch tragen Exoenzyme zur Transformation von absorbierten organischen Substanzen bei (Dobrevski et al., 1989; Hubele, 1985; Korotta-Gamage et al., 2017; Scholz et al., 1997; Zhang et al., 1991). Somit bezieht der Biofilm Substrat und Nährstoffe aus der flüssigen und festen Phase.

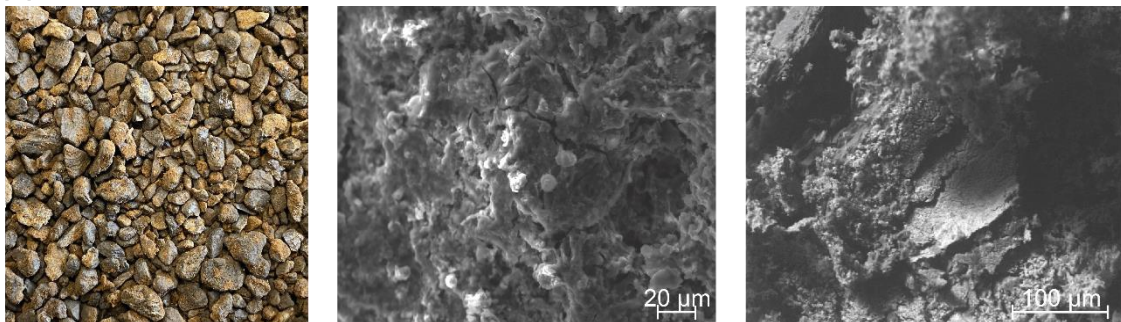
Ein Unterschied vor und nach der Rückspülung konnte anhand der A-REM-Aufnahmen in Kombination mit dem Präparationsprozess nicht festgestellt werden. Es wird davon ausgegangen, dass die auf der Aktivkohleoberfläche bis in Bereiche der Makroporen angesiedelten Organismen durch die Spülung nur wenig abgetragen werden und der äußere Teil des Biofilms beziehungsweise die akkumulierte Biomasse in den Korngerüstzwischenräumen, die einen Druckanstieg bewirken, durch die Spülung minimiert werden. Die Spülung bewirkt somit ein Gleichgewicht in der Biomassekonzentration. Bedingt durch die stagnierende Entfernung von GPT ab etwa 50 d (vgl. Abbildung 60 (c)), ist von einer schnellen Besiedlung der Oberfläche mit spezialisierten Mikroorganismen auszugehen. Der Aufbau des Biofilms wird durch die Abundanz von Organismen bestimmt, wodurch die Entwicklung bei membranbasierter Vorbehandlung im Vergleich zu konventionellen Verfahren zur Feststoffentfernung länger dauert. Mikroorganismen der biologischen Stufe der Kläranlage

prägen die Besiedlung der Aktivkohle, die den langsam wachsenden und sensitiven Mikroorganismen eine Nische bietet.

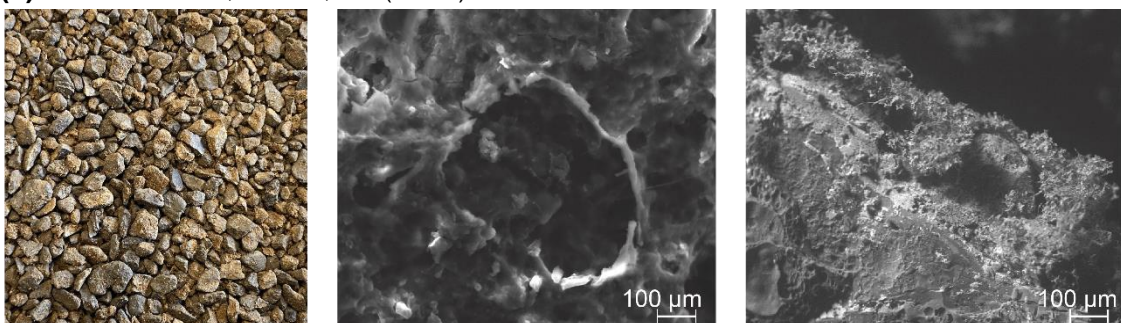
(a) Frischkohle



(b) Filterbetttiefe: 0 m – 1,0 m (652 d)



(c) Filterbetttiefe: 1,0 m – 2,5 m (652 d)



(d) Filterbetttiefe: 2,5 m – 4 m (652 d)

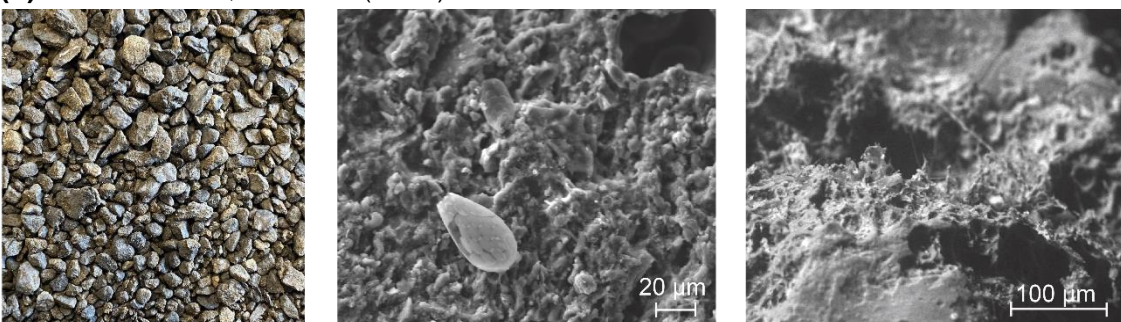


Abbildung 63: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen der Aktivkohleoberfläche von Hydrffin AR (a) vor dem Einsatz in den GAK-Filtern (S1) sowie nach 652 d (präpariert mittels Trocknung bei 65 °C und Gefriertrocknung) über die Filterbetttiefe bei (b) 0 m – 1 m, (c) 1,0 m – 2,5 m und (d) 2,5 m – 4 m

Abbildung 64 stellt die Abundanz von Resistenzgenen im Zu- und Ablauf der GAK-Filter mit der (a) TF respektive (b) UF als Vorbehandlungsstufe dar. Hierbei wird deutlich, dass trotz der > 90 % Entfernung von Mikroorganismen und Resistenzgenen durch die UF eine Besiedlung auf der Aktivkohleoberfläche stattfindet. Membranbasierten Verfahren haben keine

Depotwirkung, was in Kombination mit dem Nährstoff- und Substratangebot (van der Kooij et al., 2013) des Kläranlagenablaufs zur Vermehrung von Mikroorganismen in nachgeschalteten Systemen führt. Somit lässt sich, bedingt durch die Interaktion mit dem Biofilm, eine teilweise erhöhte Abundanz im Ablauf der GAK-Filter beobachten, vgl. Abbildung 64.

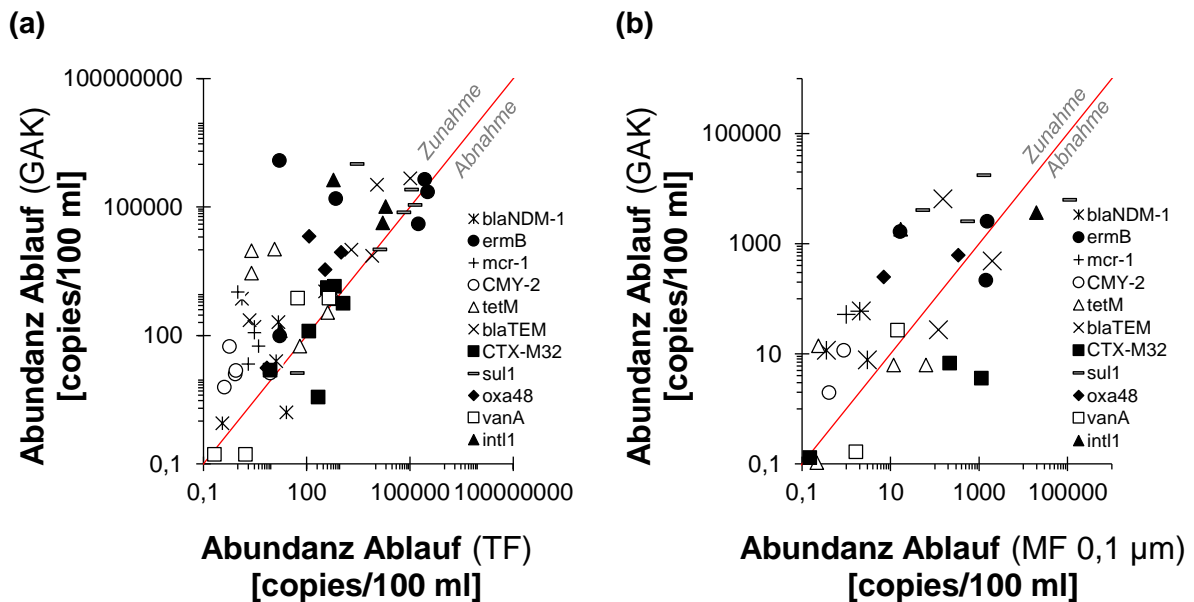


Abbildung 64: Abundanz von Resistenzgenen im Zu- und Ablauf von Aktivkohlefiltern mit einer (a) Tuchfiltration (TF) und (b) Mikrofiltration (MF) als Vorbehandlungsstufe

Der Betrieb von GAK-Filtern mit (konventionellem) Kläranlagenablauf führt zur Anreicherung von Mikroorganismen und somit zu der Anwesenheit von (Antibiotika)Resistenzgenen. Die Untersuchungen lassen Rückschlüsse auf die potentiellen Verfahrenskombinationen zu, die infolge einer (gewünschten) biologischen Aktivität von GAK-Filtern eine nachgeschaltete Entfernung von fakultativ-pathogenen Bakterien und Resistenzgenen bedingen.

6.2.3 Durchbruchverhalten von organischen Stoffen

Abbildung 65 stellt den Verlauf der (a, c) Zu- und Ablaufwerte und (b, d) relativen Entfernung des (a, b) DOC und (c, d) SAK_{254nm} über die DOC-Beladung von Hydrarffin AR bei EBCT = $24,0 \pm 2,4$ min (S2) dar. Der Beginn des Durchbruchs, bestimmt mittels DOC und SAK, erfolgt bereits kurz nach Inbetriebnahme der GAK-Filter. Die minimale DOC-Restkonzentration (kurz nach der Inbetriebnahme) entspricht dem nicht-adsorptiv verfügbaren DOC-Anteil ($K = 0$) von 20 ± 3 % ($n = 7$) aus der Adsorptionsanalyse des Kläranlagenablaufs (siehe Abbildung 22). Der streng konkave Verlauf der Durchbruchkurven erreicht ab etwa $q = 100 \text{ mg}_{\text{DOC}}/\text{g}_{\text{GAK}}$ ein Plateau, wonach eine nahezu konstante bis leicht abflachende Entfernung des DOC respektive der UV_{254nm}-absorbierenden Substanzen von etwa 20 % (unabhängig von der eingesetzten GAK, vgl. Hydrarffin CC plus in Abbildung 84 im Anhang) erfolgt.

Die Entfernung von DOC und SAK_{254nm} unterliegt ebenfalls dem Einfluss der EBCT (siehe Abbildung 57). Bei höherer EBCT resultiert eine Zunahme der Entfernung, die ab 30 min stagniert. Die Entfernung ist maßgeblich auf biologische Prozesse zurückzuführen. Temperaturänderungen beeinflussen die DOC-Entfernung, die ab $q > 100 \text{ mg}_{\text{DOC}}/\text{g}_{\text{GAK}}$ maßgeblich biologisch erfolgt, nicht (siehe Abbildung 60). Der entfernte DOC-Anteil entspricht ebenfalls des anhand von Abbautests ermittelten bDOC-Anteils von $21,5 \pm 8,2$ % ($n = 17$) des

Kläranlagenablaufs. Dies lässt sich ebenfalls auf den Verlauf der Durchbruchskurve von sCSB übertragen, vgl. Abbildung 85 im Anhang. Somit können Abbautests mit adaptierter Biomasse zur Abschätzung des biologischen Abbaus in bGAK-Filtern dienen. Die Reduzierung des SUVA bei $q > 100 \text{ mg}_{\text{DOC}}/\text{g}_{\text{GAK}}$ deutet auf eine bevorzugte Entfernung von $\text{UV}_{254\text{nm}}$ -absorbierenden Substanzen (wie ungesättigte Kohlenstoffverbindungen, aromatische Substanzen) des DOC hin, vgl. Pramanik et al. (2016). Ab $q >> 100 \text{ mg}_{\text{DOC}}/\text{g}_{\text{GAK}}$ werden lediglich 10 – 15 % des SUVA entfernt. Durch die adsorptive Behandlung wurden bei $\text{DOC}_0 < 8 \text{ mg/l}$ im Zulauf der GAK-Filter eine maximale DOC-Ablaufkonzentration von $6,1 \text{ mg/l}$ in 974 d bei Hydrffin AR ($\text{EBCT} = 24,2 \pm 1,8 \text{ min}$) nachgewiesen. Die Untersuchung der Restkapazität der Aktivkohle nach 974 d ($q = 256 \text{ mg}_{\text{DOC}}/\text{g}_{\text{GAK}}$; siehe Abbildung 86 im Anhang) zeigt, dass noch eine geringe Beladung mit DOC erfolgt, diese im Vergleich zur nicht beladenen Aktivkohle jedoch niedrig ausfällt. Hieraus lässt sich schließen, dass ab $q > 100 \text{ mg}_{\text{DOC}}/\text{g}_{\text{GAK}}$ maßgeblich biologische Prozesse in den GAK-Filtern zur Entfernung von organischen Substanzen führen, vgl. Topalian (1982).

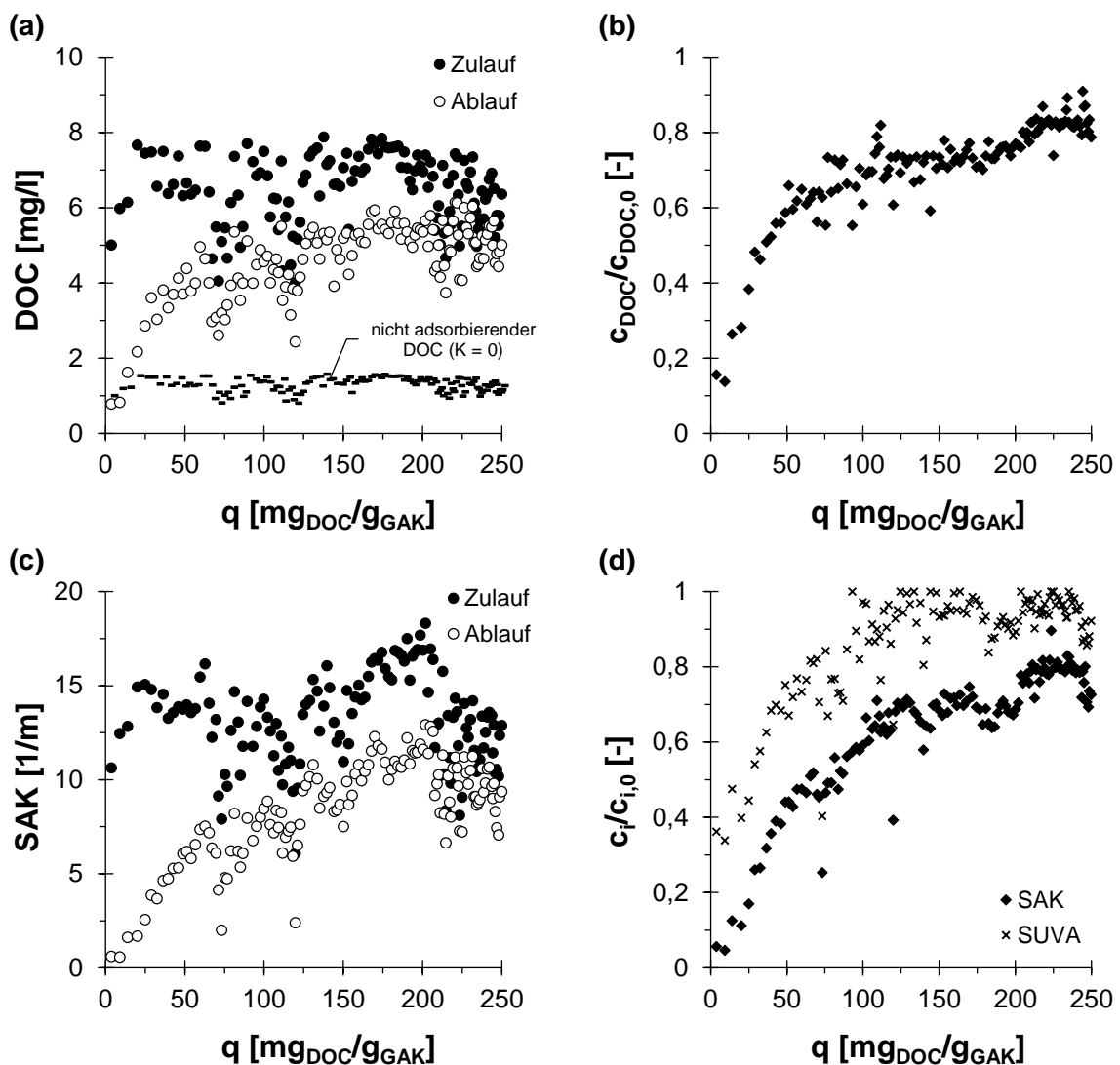


Abbildung 65: Verlauf der (a, c) Zu- und Ablaufwerte und (b, d) relativen Entfernung des (a, b) gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC) und (c, d) spektralen Absorptionskoeffizienten ($\text{SAK}_{254\text{nm}}$) sowie (d) spezifischen Absorptionskoeffizient (SUVA) über die DOC-Beladung von Hydrffin AR bei $\text{EBCT} = 24,2 \pm 1,8 \text{ min}$ (S2)

Neben dem Verlauf der organischen Summenparameter DOC und $\text{SAK}_{254\text{nm}}$ ist die Fraktionierung anhand der gelchromatographischen Auftrennung über die Beladung im

Zusammenhang mit der Adsorptionskonkurrenz interessant. Der Verlauf der Fraktionierung von chromatographierbaren UV_{254nm} -absorbierenden Substanzen in Abhängigkeit der DOC-Beladung sowie verschiedener EBCT für Hydrffin AR ist Abbildung 66 zu entnehmen. Ab einer Beladung von etwa $q = 28 \text{ mg}_{DOC}/g_{GAK}$ nimmt die selektive Fraktionierung der Aktivkohle ab und der Ablauf der GAK-Filter gleicht sich dem Zulauf an. Die Fraktionierung anhand des SAK_{254nm} -Signals ist hierbei unabhängig von der EBCT, dies wird exemplarisch bei ähnlicher DOC-Beladung von $q = 28 \text{ mg}_{DOC}/g_{GAK}$ und $q = 31 \text{ mg}_{DOC}/g_{GAK}$ oder $q = 131 \text{ mg}_{DOC}/g_{GAK}$ und $q = 132 \text{ mg}_{DOC}/g_{GAK}$ deutlich. Trotz einer Verdopplung der EBCT besteht kein maßgeblicher Einfluss auf die Größenfraktionierung der organischen Substanzen. Bei einer Beladung von $q < 30 \text{ mg}_{DOC}/g_{GAK}$ werden die Fraktionen II, III und IV durch die Aktivkohle entfernt, wohingegen die Fraktion V die Zusammensetzung des Ablaufs dominiert. Zudem wird eine Abnahme der Fraktion I mit zunehmender Beladung deutlich, die auf vermehrte biologische Aktivität in den Filtern hindeutet.

Haberkamp (2008) beobachtete biologische Effekte bei Langsamsandfiltern im Zuge der Vorbehandlung zur Minimierung des Membranfoulings, die zur Abnahme der hochmolekularen Fraktion I führten. Höhere Anteile der Fraktion I (des chromatographierbaren DOC) führten nach Pramanik et al. (2016) bei niedrigen Temperaturen auf die vermehrte Bildung von EPS und mikrobiellen Produkten durch den Biofilm zurück. Hierbei ist jedoch auf die Genauigkeit der Analyseverfahren sowie die Auswertung der Gelchromatographie hinzuweisen, sodass geringe Änderungen ebenfalls mit der Messung respektive Datenauswertung zusammenhängen können.

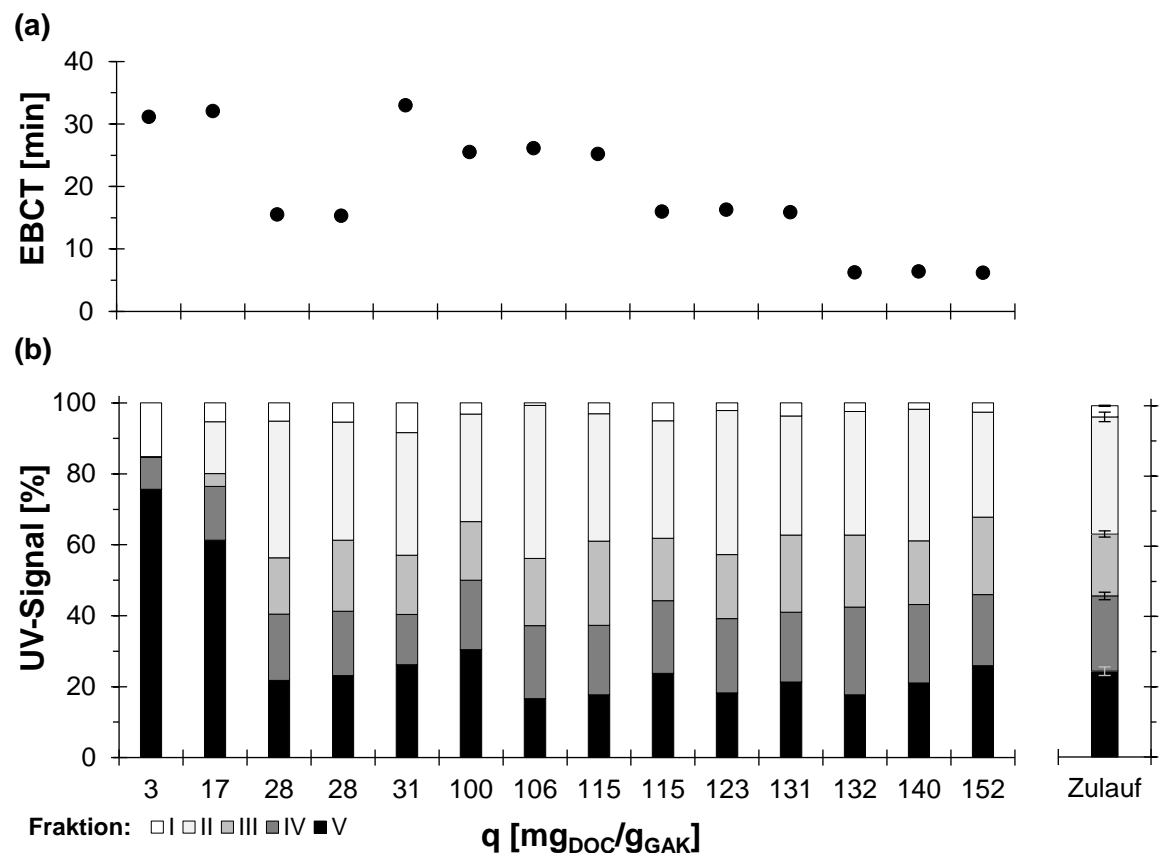


Abbildung 66: Verlauf der Fraktionierung unterschiedlicher Größenfraktionen (I $\approx 20 - 36$ min; II $\approx 36 - 46$ min; III $\approx 46 - 50$ min; IV $\approx 50 - 56$ min; V > 56 min) aus UV_{254nm} -Detektion in Abhängigkeit der DOC-Beladung im Verhältnis zur Fraktionierung im Zulauf und unter Berücksichtigung verschiedener Leerbettkontaktzeiten (EBCT) für Hydrffin AR (S1, S2, S4, S6)

Der Verlauf der Fraktionierung des chromatographierbaren DOC zeigt einen ähnlichen Verlauf, vgl. Abbildung 87 im Anhang. Mit zunehmender DOC-Beladung nimmt die Entfernung der hydrophoben Fraktion von einer nahezu vollständigen bis auf etwa 50 % (bei $q = 152 \text{ mg}_{\text{DOC}}/\text{g}_{\text{GAK}}$) ab. Somit ist die Entfernung des DOC maßgeblich auf die adsorptive Entfernung der hydrophoben Fraktion des DOC zurückzuführen, wohingegen die DOC-Zusammensetzung der Abläufe der GAK-Filter sich der Zusammensetzung des chromatographierbaren DOC im Zulauf bei hohen Aktivkohlebeladungen annähert. Zudem führen die in Abschnitt 6.2.2 beschriebenen biologischen Effekte zur Entfernung des DOC. Benstöm (2017) konnte ebenfalls beobachten, dass bereits nach etwa $\text{BV} = 1.100 \text{ m}^3/\text{m}^3$ keine Veränderung in der prozentualen Zusammensetzung der DOC-Fractionen besteht und die DOC-Entfernung maßgeblich durch die hydrophobe Fraktion hervorgerufen wird. Ebenso zeigten Zietzschmann, Müller, et al. (2014) anhand von RSSCT eine Abnahme der Selektivität der DOC-Fractionen mit steigendem BV. Hierbei dominierten die kleineren organischen Komponenten, die eine starke Affinität zur Aktivkohle aufweisen und somit in direkter Konkurrenz zur Spurenstoffadsorption stehen, vgl. Zietzschmann, Worch, et al. (2014) und Abbt-Braun et al. (1994). Die von Pramanik et al. (2016) untersuchten kleinskaligen bGAK-Filter ($\text{EBCT} = 40 \text{ min}$; $V_{\text{GAK}} = 0,09 \text{ l}$) wiesen zwischen $\text{BV} = 3.500 - 30.000 \text{ m}^3/\text{m}^3$ eine vergleichbare Fraktionierung des chromatographierbaren DOC im Ablauf auf.

Unter Berücksichtigung, dass keine maßgebliche Fraktionierung des $\text{DOC} > 30 \text{ mg}_{\text{DOC}}/\text{g}_{\text{GAK}}$ erfolgt, deuten die spurenstoffspezifischen Durchbruchkurven auf eine konstante Konkurrenzadsorption über den Verlauf der Filterbetthöhe hin, vgl. Abbildung 88 im Anhang. Die Analysen der DOC-Fraktionierung im Zulauf bei verschiedenen Abflussverhältnissen (Q/Q_{max}) lassen auf eine geringe Einflussnahme der Verdünnung schließen, vgl. Abschnitt 4.1.2. Jedoch wird die Entfernung, aufgrund des abnehmenden Konzentrationsgradienten, mit zunehmendem Q/Q_{max} -Verhältnis $> 0,4$ reduziert. Somit ist die Leistungsfähigkeit unter Regenwetterbedingungen bei GAK-Filtern limitiert.

Abbildung 67 zeigt exemplarisch den Verlauf der (a) LF und Q/Q_{max} , als Indikator für die Verdünnung des Abwassers, (b) O_2 -Zehrung unter Berücksichtigung der Temperatur sowie (c) SAK_0 -Zulaufwerte basierend auf Onlinewerten und die relative $\text{SAK}_{254\text{nm}}$ -Entfernung (von S4) bei konstanter EBCT. Die Verdünnung wirkt sich direkt auf die $\text{SAK}_{254\text{nm}}$ -Entfernung aus und führt zu einem, zeitlich über das Ereignis bezogenen, Durchbruch. Diese Effekte werden durch die Methodik der Probenahme von $> 24\text{-h-MP}$ bis Wo-MP abgemindert beziehungsweise nicht abgebildet. Die Zunahme der hydraulischen Belastung führt, bei gleicher Filteranzahl zu einer Abnahme der EBCT. Mit Bezug auf die Konzentrationen, sind durch die Veränderung des Abwassers trotz des Durchbruchs niedrigere Ablaufwerte zu verzeichnen, sodass dies bei der Bewertung der Filter herangezogen werden sollte. Der Verlauf zeigt, dass regenwetterbedingte Effekte die Ablaufqualität nicht verschlechtern (anhand von Summenparametern) und die Bewertung über ein längeres Zeitintervall erfolgen sollte, sodass der Einfluss auf die Entfernung minimiert wird. Dies lässt sich ebenfalls auf Spurenstoffe übertragen, hierbei ist die stoffspezifische Effektkonzentration anstatt der Entfernung durch die GAK-Filter heranzuziehen.

Die Entfernung von Spurenstoffen wird analog zum $\text{SAK}_{254\text{nm}}$ bei $Q/Q_{\text{max}} > 0,4$ minimiert, zudem ist bei Abnahme des Konzentrationsgradienten mit einer stoffspezifischen Desorption zu rechnen. Die Adsorptionsisothermen von beladener Aktivkohle deuten auf eine geringe Desorption von organischen Substanzen hin, die bei hoher Aktivkohlezugabe ($> 100 \text{ mg/l}$) zu

erkennen ist (Topalian, 1982), vgl. Abbildung 86 im Anhang. Aschermann et al. (2019) stellten fest, dass Aktivkohlen mit hohem Mikroporenanteil weniger zur Spurenstoffdesorption bei geringen Zulaufkonzentrationen neigen, als Aktivkohlen mit hohem Mesoporenanteil. Die Porenstruktur beeinflusst somit das Ausmaß der Desorption zusätzlich durch den Effekt der Porenverblockung (Abminderung) und Chromatographieeffekten (stoffspezifische Abminderung/ Erhöhung), vgl. Aschermann et al. (2019). Neben der Reduzierung der adsorptiven Entfernung deutet die Abnahme der O_2 -Zehrung auf eine Minderung biologischer Prozesse hin, die bei niedrigen Temperaturen stärker beeinflusst werden, vgl. Abbildung 67 (a). Der Verlauf der LF lässt sich gut auf die SAK_0 -Werte übertragen und spiegelt den Einfluss der Verdünnung wieder.

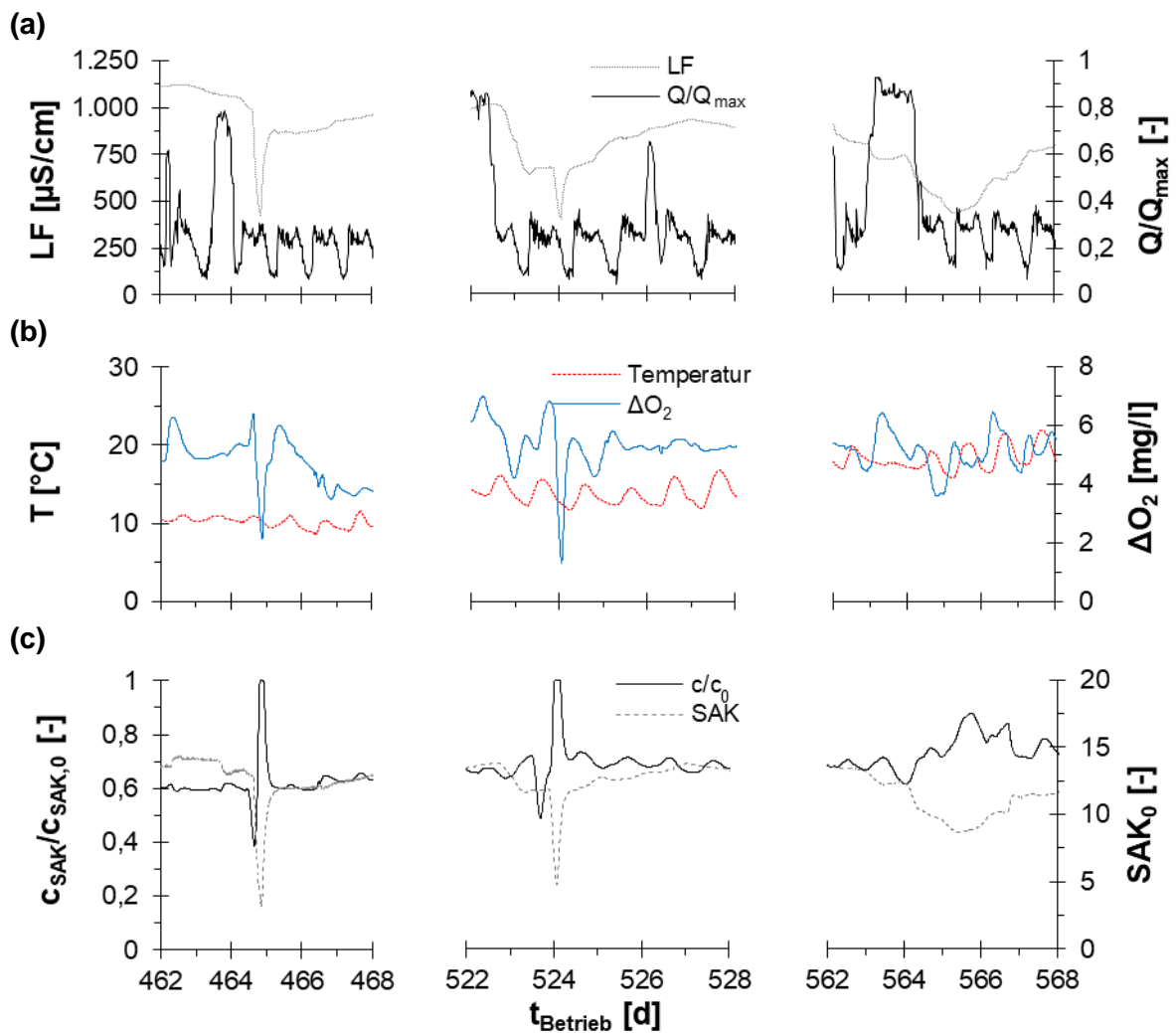


Abbildung 67: Zusammenhang des Verdünnungseffektes charakterisiert anhand (a) der Leitfähigkeit (LF) und Q/Q_{max} auf (b) die Sauerstoffzehrung (ΔO_2) und die Konzentration sowie Entfernung organischer Summenparameter am Beispiel des spektralen Absorptionskoeffizienten (SAK_{254nm}) in bGAK-Filtern (S4) bei verschiedenen Temperaturen

6.2.4 Durchbruchverhalten von organischen Spurenstoffen

Abbildung 68 stellt das Durchbruchverhalten von (a) BTA, (b) CBZ, (d) DCF und (c) ASP – beispielhaft für gut adsorbierbare Spurenstoffe – in Abhängigkeit der DOC-Beladung sowie (e) CUR und (f) BV (von S2: Hydrarffin AR, EBCT = $24,2 \pm 1,8$, $t_{\text{Betrieb}} = 974$ d) dar. CBZ lag bis $q \leq 100 \text{ mg}_{\text{DOC}}/\text{g}_{\text{GAK}}$ unterhalb der BG, wohingegen dies für ASP bis zu $q = 225 \text{ mg}_{\text{DOC}}/\text{g}_{\text{GAK}}$ bestand. Bedingt durch $c_0 < 1 \mu\text{g/l}$ sowie der BG von $0,04 \mu\text{g/l}$ bei CBZ und ASP, resultierte $c/c_0 \geq 0,05$ bei $q < 50 \text{ mg}_{\text{DOC}}/\text{g}_{\text{GAK}}$.

Bei hypothetischer Betrachtungsweise ist von einem späteren Erreichen des Abbruchkriteriums für CBZ, DCF, ASP und BTA auszugehen, wäre die Inbetriebnahme in der Phase mit geringer Spurenstoffkonzentration erfolgt, sodass die höheren Stoffkonzentrationen bei $q > 100 \text{ mg}_{\text{DOC}}/\text{g}_{\text{GAK}}$ vorgelegen hätten. Spurenstoffunabhängig erfolgt der Durchbruchbeginn von BTA und DCF bei $q = 100 \text{ mg}_{\text{DOC}}/\text{g}_{\text{GAK}}$. Dies ist ebenfalls auf die verringerten Zulaufkonzentrationen, bedingt durch den Verdünnungseffekt infolge von $Q/Q_{\text{max}} \gg 0,4$ (siehe Abbildung 20) im Bereich zwischen $q = 100 - 120 \text{ mg}_{\text{DOC}}/\text{g}_{\text{GAK}}$, zurückzuführen. Hieraus resultiert ebenfalls die Stagnation der DOC-Beladung. Die Konzentrationsschwankungen von CBZ und ASP wirken sich deutlich auf das Durchbruchverhalten aus, sodass bei ASP die Ablaufkonzentration nahe der BG zum Erreichen eines fiktiven Abbruchkriteriums von $c/c_0 \leq 0,2$ führt. Mit dem Anstieg von c_0 bei $q > 150 \text{ mg}_{\text{DOC}}/\text{g}_{\text{GAK}}$ nimmt ebenfalls c/c_0 ab. Die Abnahme von c respektive der relativen Entfernung ist zudem auf die biologischen Prozesse zurückzuführen (siehe Abschnitt 6.2.2), sodass neben der Adsorption von BTA, DCF und ASP eine biologische Entfernung in Analogie zu Reungoat et al. (2012) und Bourgin et al. (2018) erfolgt.

Die Beispiele zeigen, dass die Datenaufbereitung (siehe Abschnitt 3.4) sowie die Sensitivität der Verfahren zur Spurenstoffanalyse starken Einfluss nehmen. Erfolgt die Bewertung anhand der PNEC mit $0,05 \mu\text{g/l}$, wird diese bei DCF (als limitierende Substanz) ab $q > 95 \text{ mg}_{\text{DOC}}/\text{g}_{\text{GAK}}$ erreicht. Einen negativen Effekt biologischer Prozesse oder der Besiedlung der Aktivkohleoberfläche mit Mikroorganismen wurde anhand der betrachteten Substanzen nicht beobachtet. Pramanik et al. (2016) führten die abnehmende Entfernung der Fraktion II und III des chromatographierbaren DOC auf die Verstopfung der Porenräume durch Mikroorganismen sowie möglicherweise auf größere Moleküle zurück. Diese Schlussfolgerung basierte auf der Beobachtung der Abnahme des Gesamt- und Mikroporenvolumens über die behandelten BV, wobei nach $BV = 7.488 \text{ m}^3/\text{m}^3$ das Gesamtporenvolumen um 24 % und das Mikroporenvolumen um 73 % gemindert wurde. Die Entfernung von BTA zeigt jedoch, dass trotz einer vermehrten biologischen Aktivität und nachlassender DOC-Fraktionierung bis $q = 100 \text{ mg}_{\text{DOC}}/\text{g}_{\text{GAK}}$ (etwa $BV = 14.000 \text{ m}^3/\text{m}^3$) eine nahezu vollständige Entfernung von organischen Substanzen mit Affinität für Mikroporen vorliegt, vgl. Abschnitt 6.1.1.

Von einer negativen Auswirkung durch die Besiedlung der Aktivkohleoberfläche, wie die Blockade von Poren, auf die Entfernung von organischen Spurenstoffen ist demnach nicht auszugehen. Trotz der geringen Restkapazität der Aktivkohle nach 974 d (siehe Abbildung 86) liegt bis $q = 226 \text{ mg}_{\text{DOC}}/\text{g}_{\text{GAK}}$ ($t_{\text{Betrieb}} = 757$ d) eine relative BTA-Entfernung von $> 0,4$ vor. Für die betrachteten Substanzen zur Einhaltung des Abbruchkriteriums von $c/c_0 \leq 0,2$ ist eine CUR zwischen 8 – 19 mg/l notwendig, wobei der spezifische Aktivkohlebedarf für $\text{ASP} < \text{DCF} < \text{BTA} < \text{CBZ}$ vorherrscht. Der Vergleich mit Abbildung 13 zeigt, dass die CUR von Hydrarffin AR bei EBCT = 24 min der minimalen CUR anhand der Literatur (vgl. Abbildung 14) entspricht. Durch die Ausnutzung der Adsorptionskapazität infolge von $\text{EBCT} > 20$ min sowie

geringen DOC_0 -Konzentrationen ($< 8 \text{ mg/l}$) werden vergleichbare bis geringere Aktivkohlemengen als bei dem Einsatz von PAK benötigt.

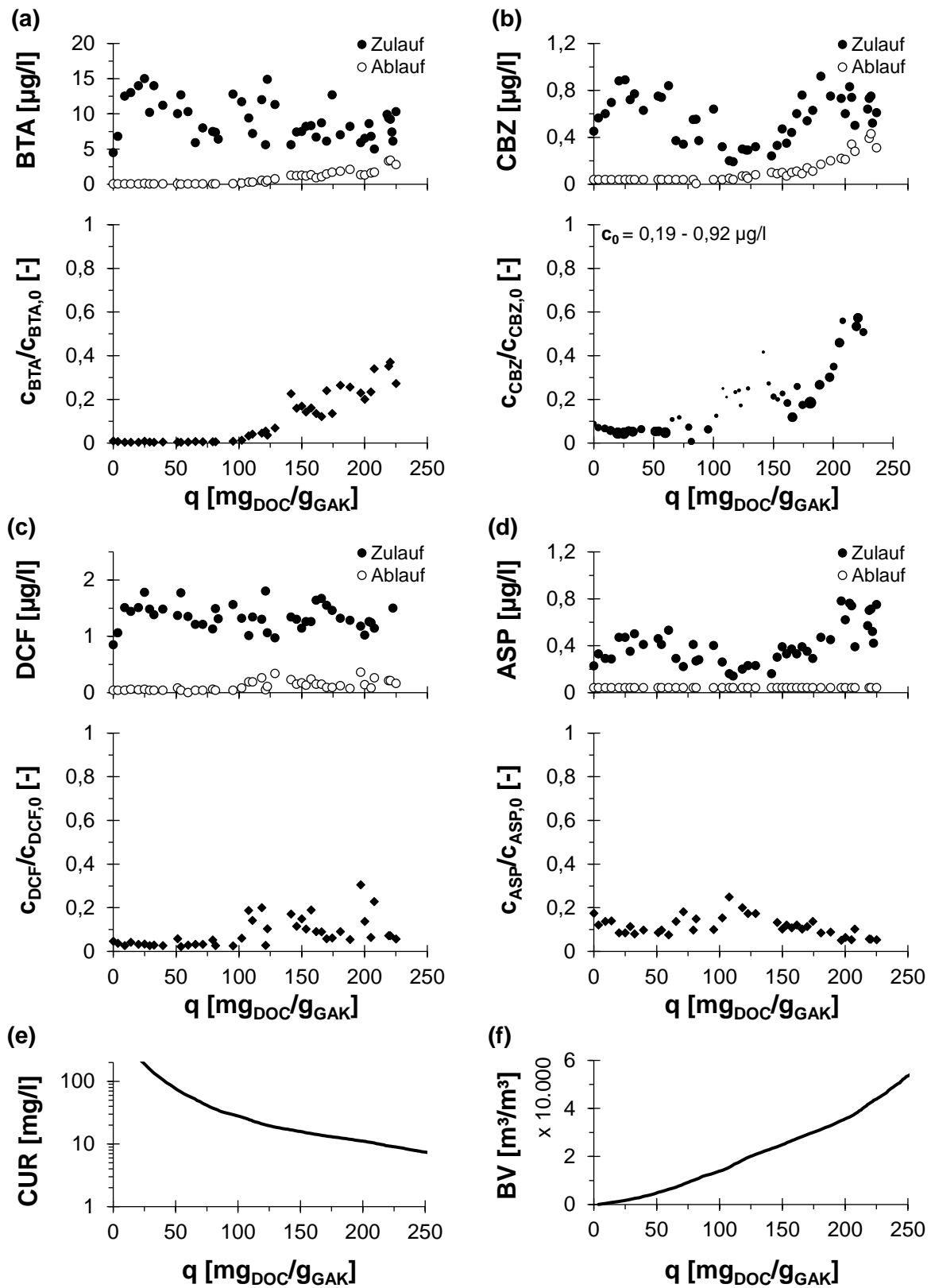


Abbildung 68: Durchbruchverhalten von organischen Spurenstoffen (a) BTA, (b) CBZ, (d) DCF und (c) ASP in Abhängigkeit der DOC-Beladung sowie (e) CUR und (f) BV (S2: Hydrarffin AR, EBCT = $24,2 \pm 1,8 \text{ min}$, $t_{\text{Betrieb}} = 974 \text{ d}$)

Bei Betrachtung von mäßig bis kaum adsorbierbaren organischen Spurenstoffen ist eine deutliche Steigerung der CUR zu beobachten. Abbildung 69 stellt das Durchbruchverhalten von (a) PMD, (b) CST, (c) GPT und (d) OPN in Abhängigkeit der DOC-Beladung sowie (e) CUR und (f) BV (von S2: Hydrarffin AR, EBCT = $24,2 \pm 1,8$ min, $t_{\text{Betrieb}} = 974$ d) dar.

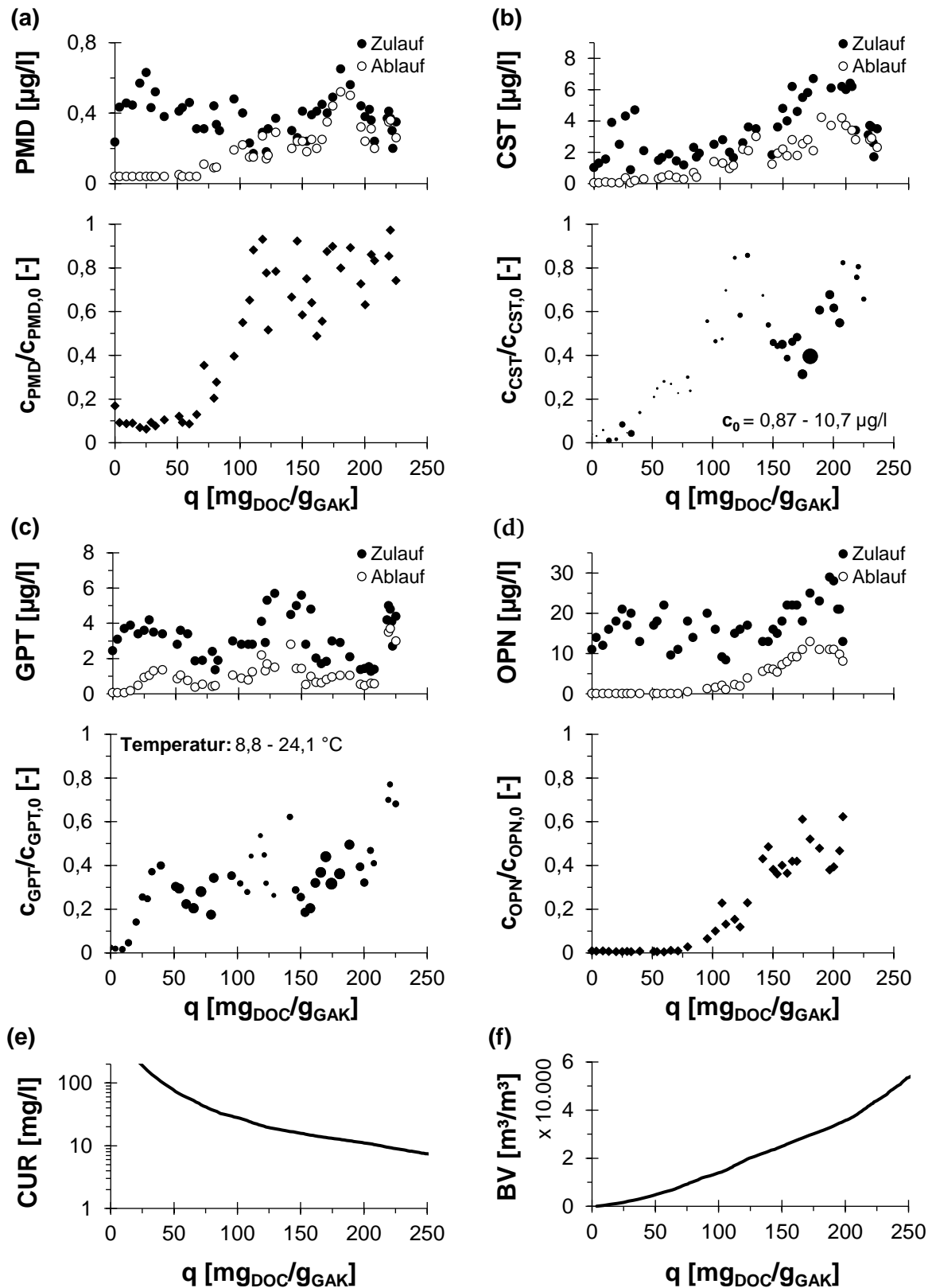


Abbildung 69: Durchbruchverhalten von organischen Spurenstoffen (a) PMD, (b) CST, (c) GPT und (d) OPN in Abhängigkeit der DOC-Beladung sowie (e) CUR und (f) BV (S2: Hydrarffin AR, EBCT = $24,2 \pm 1,8$ min, $t_{\text{Betrieb}} = 974$ d)

Äquivalent zu BTA, CBZ und ASP werden CST und PMD stark von den (phasenweise) geringen Zulaufkonzentrationen beeinflusst, womit der deutliche Anstieg ab $q > 100 \text{ mg}_{\text{DOC}}/\text{g}_{\text{GAK}}$ zu erklären ist. Deutlich werden die Auswirkungen von geringen Zulaufkonzentrationen am Beispiel von CST, dass bereits bei $q < 25 \text{ mg}_{\text{DOC}}/\text{g}_{\text{GAK}}$ durchbricht. Die Durchbruchskurve verläuft anschließend bis $q = 125 \text{ mg}_{\text{DOC}}/\text{g}_{\text{GAK}}$ linear, wobei mit steigender Zulaufkonzentration sowie Abwassertemperatur ein $c/c_0 > 0,5$ bis etwa $q = 175 \text{ mg}_{\text{DOC}}/\text{g}_{\text{GAK}}$ erzielt wird. Mit abnehmender Temperatur und Zulaufkonzentration fällt die Entfernung ebenfalls erneut ab, vgl. Abbildung 69 (b).

Bei GPT und OPN wird trotz geringer Affinität eine relative Entfernung $< 0,6$ über 757 d erreicht. Die Verzögerung des Durchbruchzeitpunktes ist auf die biologische Entfernung der Substanzen zurückzuführen, vgl. Hellauer et al. (2017) und Sperlich et al. (2017). Die Entfernung von CST in der biologischen Stufe der Kläranlage liegt bei $c/c_0 = 0,72 \pm 0,09$ ($n = 19$) und deutet auf einen schlechten biologischen Abbau hin. Ähnliche Ergebnisse zeigen Hellauer et al. (2017), die basierend auf Bodensäulenversuchen CST als biologisch persistent einordneten. Demnach ist die Abnahme der relativen Entfernung nicht auf biologische Prozesse zurückzuführen, vgl. Burke et al. (2018). Die Auswirkung der Temperatur auf biologische Prozesse wird beispielhaft bei GPT deutlich, das trotz vergleichbarer Zulaufkonzentrationen in Phasen niedriger Temperatur $< 10^\circ\text{C}$ eine geringere Entfernung aufweist als in Phasen von Temperaturen $> 15^\circ\text{C}$, vgl. Abbildung 69 (c).

Abbildung 70 fasst die wesentlichen Einflussgrößen auf den Zusammenhang der DOC-Beladung mit dem spezifischen Durchbruchverhalten von organischen Spurenstoffen zusammen. Als maßgebliche Größe wurde die EBCT (siehe Abschnitt 6.1.2) identifiziert, die stoffunabhängig zu einer Verschiebung des Durchbruchzeitpunktes führt. Dies wird exemplarisch bei BTA und CST in Abbildung 70 (a) verdeutlicht.

Die EBCT hat jedoch nicht nur für adsorptive sondern, wie in Abbildung 70 (c) dargestellt, auf biologische Prozesse infolge der verbesserten Substrataufnahme einen positiven Effekt. So wird GPT bei $\text{EBCT} = 24 \text{ min}$ im Vergleich zu $\text{EBCT} = 6 \text{ min}$ um etwa Faktor 2 – 3 besser entfernt und ist maßgeblich auf biologische Prozesse zurückzuführen (siehe Abschnitt 6.2.2). Dies zeigt sich ebenfalls bei IBS – als gut adsorbierbare Substanz sowie mäßig biologisch entfernbar (Boix et al., 2016) – womit die EBCT gleichzeitig auf biologische sowie adsorptive Vorgänge positiv einwirkt. Hierbei wird das Zusammenspiel und die Synergie der Vorgänge respektive der Verfahrenskombination aus Biologie und Adsorption deutlich, infolge dessen eine erhöhte Entfernung resultiert. Die Abwassertemperatur, Nährstoffzusammensetzung und Substratkonzentration beeinflussen die biologischen Prozesse (siehe Abschnitt 6.2.2), sind jedoch nur mäßig steuerbar. In Phasen von Temperaturen $> 10^\circ\text{C}$ laufen die biologischen Prozesse durch eine erhöhte Aktivität des Biofilms schneller ab, womit eine spurenstoffspezifische Steigerung der Entfernung, (wie bei GPT und IBS ersichtlich), zu beobachten ist.

Zudem wirkt sich die Adsorptionsaffinität der organischen Spurenstoffe auf das Zusammenspiel von DOC-Beladung und Durchbruchzeitpunkt aus. Je geringer die Affinität (siehe Tabelle 14), desto früher ist der Durchbruchzeitpunkt. Ebenso besteht hier eine Auswirkung der EBCT, die bei Steigerung zu einer positiven Verschiebung des Durchbruchzeitpunktes führt, vgl. Abbildung 59. Dies resultiert entweder auf rein adsorptiv, adsorptiv-biologischen oder rein biologischen Vorgängen und ist somit stoffspezifisch. Abbildung 70 (b) zeigt, dass PMD – als schlecht adsorbierbare sowie nicht biologisch entfernbarer Substanz – eine mäßige

Beeinflussung durch die Erhöhung der EBCT erfährt, wohingegen MET durch einen deutlich flacheren Durchbruchverlauf gekennzeichnet ist. Grundsätzlich wird deutlich, dass ein Vergleich von Durchbruchskurven organischer Spurenstoffe unter ähnlichen Prozessbedingungen sowie vergleichbarer Aktivkohleeigenschaften (siehe Abschnitt 6.1.1), Qualität, Quantität und Aktivität des Biofilms sowie dem Zusammenspiel der DOC-Konzentration und Fraktionierung erfolgen muss. Unter Ausnutzung der optimalen Prozessparameter und Synergien der biologischen Vorgänge konnte gezeigt werden, dass bGAK-Filter eine effektive Verfahrensoption zur Entfernung von organischen Spurenstoffen aufweisen.

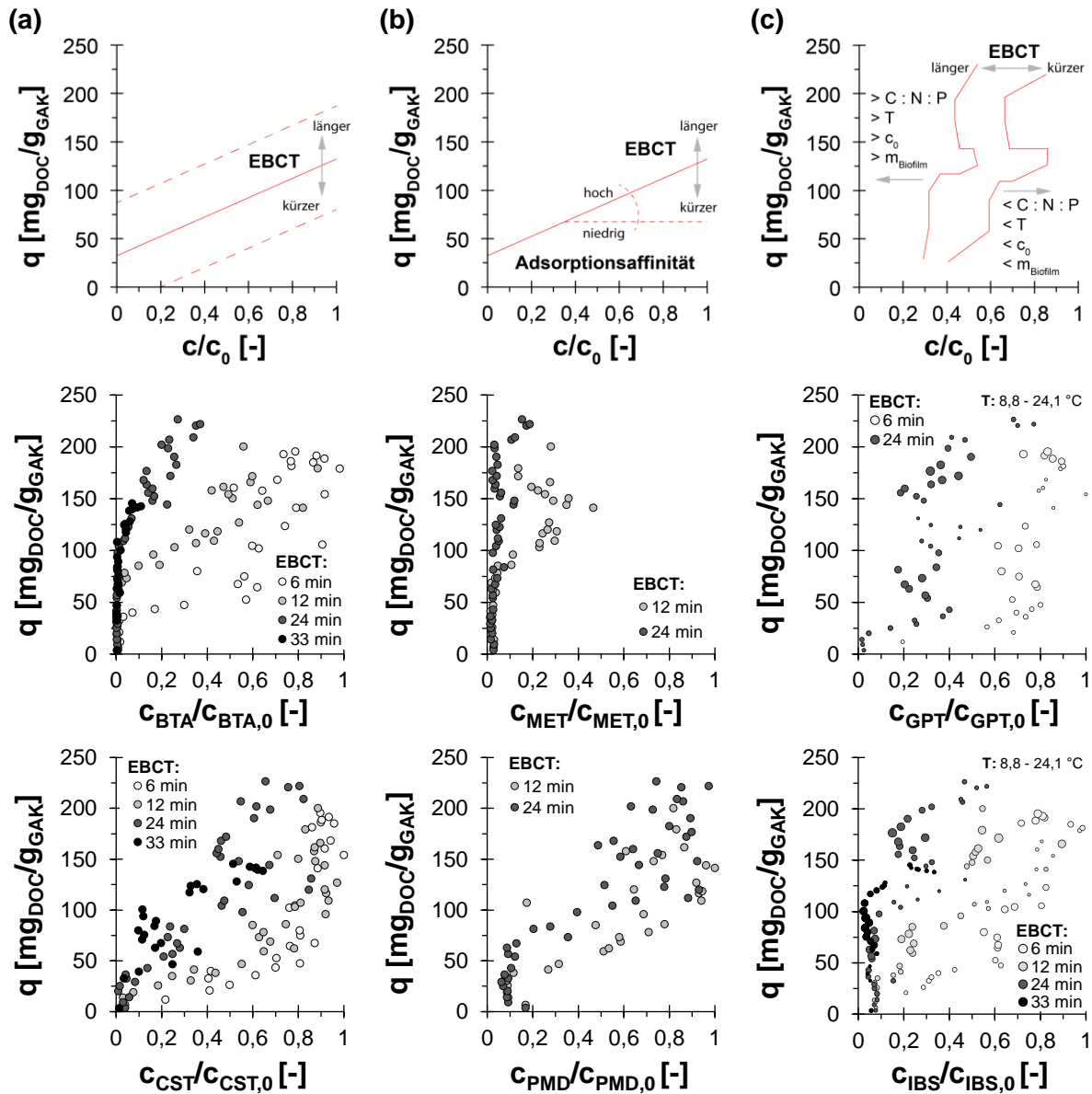
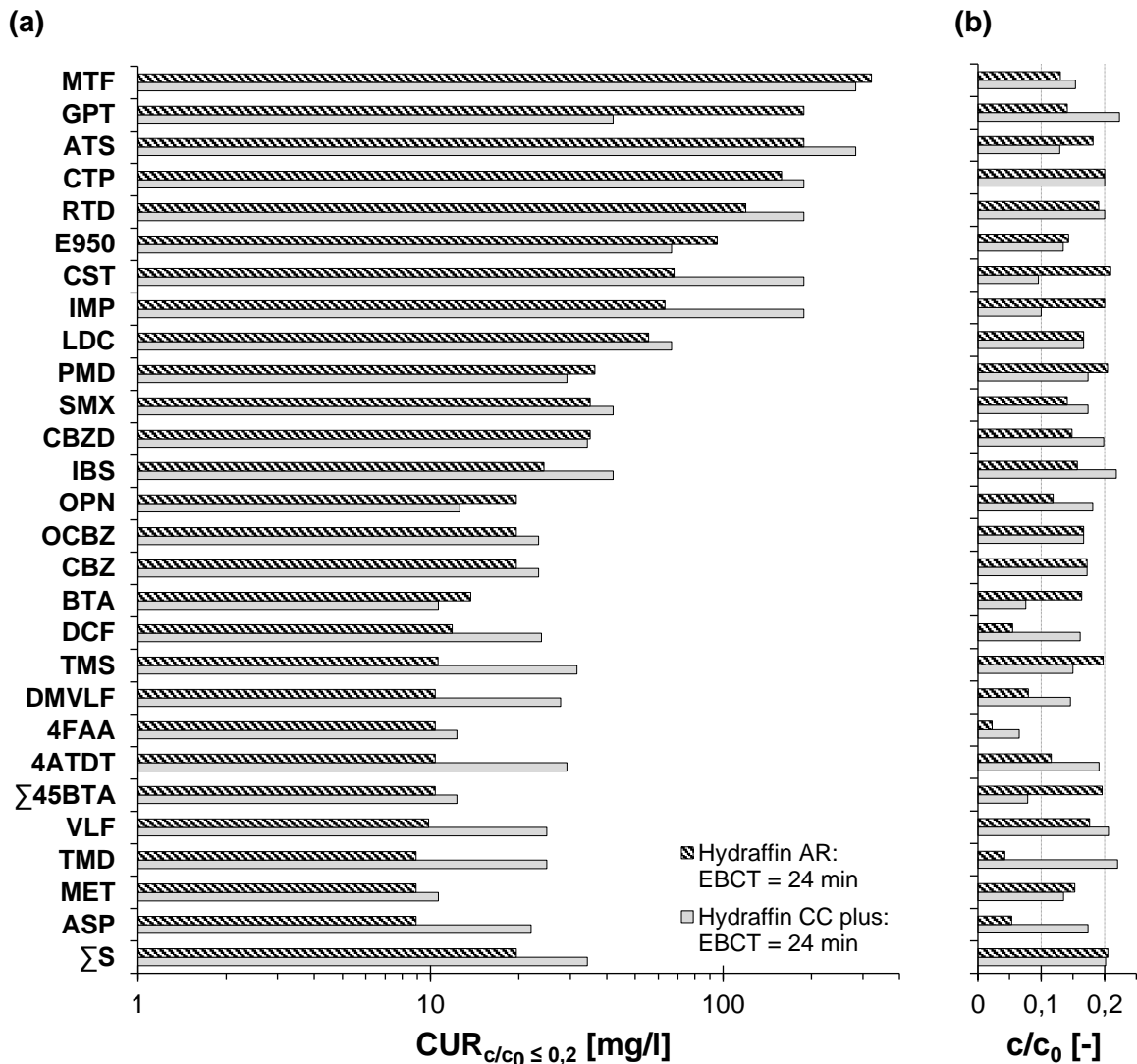


Abbildung 70: Schematische Darstellung von Einflussfaktoren der DOC-Beladung in Kombination mit der relativen Spurenstoffentfernung sowie exemplarisch ausgewählter Substanzen (a) BTA, CST, (b) MET, PMD und (c) GPT, IBS

Abbildung 71 stellt den Vergleich von CUR für $c/c_0 \leq 0,2$ anhand von Hydrffin AR und Hydrffin CC plus bei EBCT = 24 min dar. Wie bereits in Abschnitt 6.1.1 weisen die Aktivkohlen unterschiedliche Eigenschaften auf, die sich ebenfalls auf die CUR auswirken. Bis auf die Substanzen BTA, OPN, PMD, E950, GPT und MTF liegt die CUR bei Hydrffin AR teilweise deutlich unterhalb von Hydrffin CC plus. Für die relative Σ S-Entfernung von $c/c_0 \leq 0,2$ weist

Hydraffin AR mit $CUR \leq 19 \text{ mg/l}$ einen um Faktor 1,8 niedrigeren Aktivkohlebedarf als bei Hydraffin CC plus auf. Dies ist auf die Porenradienverteilung in Kombination mit der Konkurrenzadsorption der organischen Hintergrundmatrix sowie auf Stoffeigenschaften der betrachteten Substanzen zurückzuführen.



ΣS : Amisulprid, Benzotriazol, Candesartan, Carbamazepin, Citalopram, Diclofenac, Irbesartan, Metoprolol, Summe 4,5-Methyl-1H-benzotriazol, Venlafaxin

Abbildung 71: (a) äquivalente Aktivkohledosis (CUR) für Hydraffin AR und Hydraffin CC plus für ausgewählte organische Spurenstoffe zur Einhaltung des (b) Abbruchkriteriums (c/c_0) mindestens $c/c_0 = 0,2 \pm 0,02$

Begünstigt durch die biologischen Prozesse ist zur Einhaltung von $c/c_0 \leq 0,2$ für ASP, MET, TMP, VLF, $\Sigma 45BTA$, 4FAA, DMVLF, TMS, DCF und BTA eine CUR $< 10 - 15 \text{ mg/l}$ (bei Hydraffin AR und EBCT = 24 min) notwendig. Trotz der geringen Affinität von 4FAA zur Adsorption liegt die CUR für die beiden Aktivkohlen bei $< 12 \text{ mg/l}$, was auf eine maßgebliche biologische Entfernung hindeutet. Bedingt durch die geringen Zulaufkonzentrationen von CBZ und IBS liegt eine vergleichsweise hohe CUR von 20 mg/l vor. Die CUR von CBZD, SMX, PMD, LDC, IMP, CST und E950 liegt für $c/c_0 \leq 0,2$ zwischen $30 - 100 \text{ mg/l}$ (bei Hydraffin AR) und verdeutlicht die mittel bis mäßige Affinität der Substanzen zur Adsorption, wobei die CUR von ATS, GPT und MTF $>> 100 \text{ mg/l}$ liegt und die Einordnung als schlecht adsorbierbare Substanzen bestätigt. CTP weist basierend auf den geringen Zu- und Ablaufkonzentrationen der GAK-Filter eine, beeinflusst durch die Datenaufbereitung und Sensitivität der Analyseverfahren, CUR $< 100 \text{ mg/l}$ auf, wohingegen die Entfernung von CTP maßgeblich durch biologische

Aktivität erfolgt, vgl. Abbildung 26. Vergleichend dazu wiesen Bitterwolf et al. (2017) eine relative Entfernung $< 0,2$ bei $CUR < 21 \text{ mg/l}$ ($BV > 18.000 \text{ m}^3/\text{m}^3$) nach. Für die Einhaltung von $c/c_0 \leq 0,2$ für ΣS ist von einer geringeren CUR auszugehen. Trotzdem liegt die CUR bei $\Sigma S < 20 \text{ mg/l}$ (für Hydrarffin AR) und ist somit vergleichbar mit PAK-Verfahren (Bitterwolf et al., 2017; Bonvin et al., 2016; Löwenberg et al., 2016).

Durch die Parallelschaltung ist jedoch mit einer Reduzierung der CUR zu rechnen (Nowotny, 2008). Im Vergleich dazu ließ sich für ausgewählte Spurenstoffe anhand von sechs parallel-geschalteten GAK-Filtern, eine durchschnittliche Standzeitverlängerung von Faktor 1,7 im Vergleich zu Einzelfiltern ermitteln (Benstöm, 2017). Für den Summenparameter TOC zeigten Roberts et al. (1982), für zehn parallel-geschaltete Filter eine Verdopplung der Standzeit im Vergleich zu Einzelfiltern. Zudem wurde die Bewertung der Entfernung auf den Zu- und Ablauf der Aktivkohlefilter vorgenommen, womit die biologische Stufe der Kläranlage keine Berücksichtigung erfährt. Basierend auf der Bewertung der GAK-Filter ($EBCT > 20 \text{ min}$) mit Berücksichtigung der biologischen Stufe zur Einhaltung von $c/c_0 \leq 0,2$ (nach UVEK (2016)) liegt die CUR $< 12 \text{ mg/l}$. Somit wäre der Austausch der Aktivkohle (ohne Parallelschaltung) bei einem Bewertungsrahmen vom Zulauf der Kläranlage bis Ablauf der GAK-Filter erst nach über 650 d notwendig.

6.3 Parallelschaltung von Aktivkohlefiltern

Durch die Parallelschaltung mehrerer Filtereinheiten erfolgt eine Homogenisierung der Ablaufqualität, bedingt durch unterschiedliche Beladungszustände der einzelnen GAK-Filter. Nachdem ein Filter das Abbruchkriterium überschritten hat, wird ein weiterer Filter zugeschaltet. Somit wird der Betrieb des Filters nach Überschreitung des Abbruchkriteriums ermöglicht, infolgedessen die weitere Ausnutzung der Adsorptionskapazität erzielt wird. Nachfolgend wird auf die integrale Auswertung zur Abschätzung der Aktivkohleausnutzung im Zuge der Parallelschaltung sowie potentiellen Betriebsstrategien eingegangen.

6.3.1 Momentane und integrale Betrachtung

Abbildung 72 stellt den Vergleich der momentanen zur integralen Auswertung der Durchbruchkurven von (a) CBZ, (b) CST, (c) DCF und (d) IBS dar. Die integrale Auswertung basiert auf Roberts et al. (1982), die für mindestens 10 parallel-geschaltete Filter gültig ist und einen vergleichbaren Betrieb der Einzelfilter voraussetzt. Hierbei erfolgt der Vergleich der kumulierten Masse im Zu- und Ablauf bezogen auf die kumulierte Wassermenge. Substanzunabhängig wird deutlich, dass durch die integrale Betrachtung eine stoffspezifische Verschiebung des Durchbruchzeitpunktes sowie eine Homogenisierung der Ablaufqualität erfolgt. Für CBZ wird erst bei Verdopplung der DOC-Belastung das Abbruchkriterium von $c/c_0 \leq 0,2$ erzielt, wohingegen für DCF bis zu $t_{\text{Betrieb}} = 757 \text{ d}$ ($q = 226 \text{ mg}_{\text{DOC}}/\text{g}_{\text{GAK}}$) keine Überschreitung erfolgte. Eine Aussage zur Unterschreitung der PNEC von DCF ist durch die BG von $0,04 \mu\text{g/l}$ sowie die Kriterien der Datenaufbereitung (siehe Abschnitt 3.4) nicht möglich. Es ist jedoch davon auszugehen, dass eine Verlängerung des Erreichens einer angestrebten Ablaufkonzentration in ähnlicher Größenordnung erfolgt. Analog dazu liegt für CST – als mäßig bis mittel adsorbierbare Substanz – ebenfalls eine um Faktor 2 höhere DOC-Belastung bis zum Durchbruchzeitpunkt vor. Infolge der Parallelschaltung werden Zulaufschwankungen ausgeglichen und durch die Standzeitverlängerung biologische Prozesse begünstigt sowie intensiviert. Dies lässt sich ebenfalls auf die organischen Summenparameter übertragen, vgl. Abbildung 89 im Anhang.

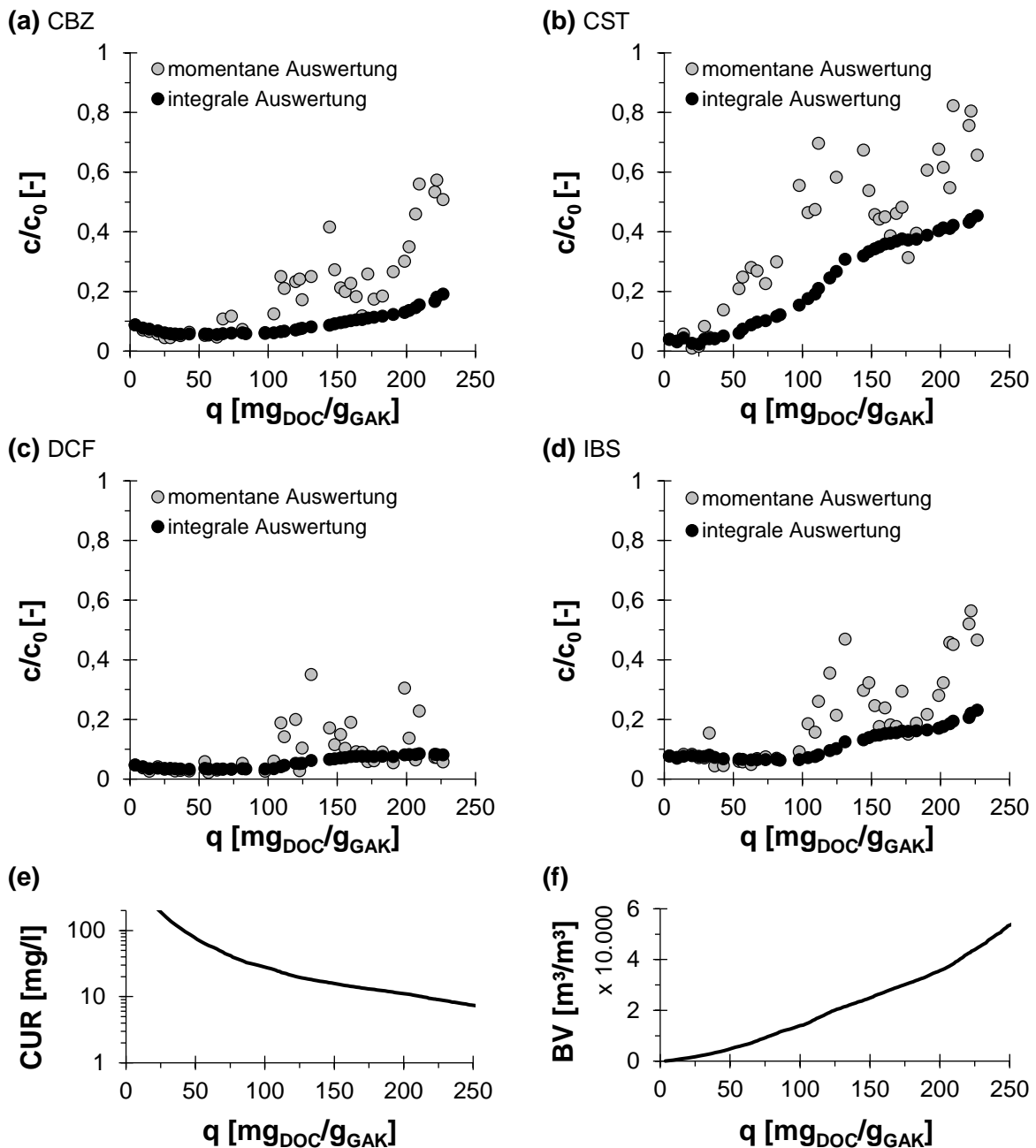


Abbildung 72: Vergleich der momentanen und integralen Auswertung der Durchbruchkurve von (a) CBZ, (b) CST, (c) DCF und (d) IBS für Hydrarffin AR bei EBCT = $24,2 \pm 1,8$ min (S2) in Abhängigkeit der DOC-Beladung sowie dem Vergleich (e) zur Ausnutzungsrate (CUR) und (f) den durchgesetzten Bettvolumen (BV)

Vergleichend dazu zeigte Benstöm (2017), dass sechs parallel-betriebene Filter zu einer Laufzeitverlängerung von etwa 70 % bei DCF, unabhängig von der EBCT, führen. Nach Auswertungen von Roberts et al. (1982) und den durchgeführten Untersuchungen besteht ein spurenstoffspezifischer Zusammenhang mit der EBCT in Bezug auf die Verschiebung des Durchbruchzeitpunktes. Durch die Parallelschaltung sowie $EBCT \geq 20$ min erfolgt die optimale Ausnutzung der Adsorptionskapazität. Somit liegt beispielsweise die CUR von CBZ für $c/c_0 \leq 0,2$ bei 9 mg/l im Vergleich zur CUR von 20 mg/l (ohne Parallelschaltung). Verglichen mit Löwenberg et al. (2016) oder Rizzo et al. (2019) liegt die CUR im unteren Bereich der PAK-Dosiermengen zur CBZ-Entfernung. Bei CBZ ist die Beeinflussung durch biologische Prozesse auszuschließen, wohingegen biologisch gut bis mäßig entfernbare Substanzen eine weitere Steigerung in der Entfernung durch die Parallelschaltung erfahren.

6.3.2 Betriebsstrategien und biologische Regeneration

Aus den in Abschnitt 6.1.2 abgeleiteten Erkenntnissen entwickelt sich aus betrieblicher Sicht die Frage, wie der Anfahrbetrieb von GAK-Filtern im Parallelbetrieb zu realisieren ist. Die Untersuchungen in Abschnitt 6.1.2 zeigen, dass eine Steigerung der EBCT zu einer Verlängerung des Durchbruchzeitpunktes führt. Ziel der Unterschreitung der optimalen $EBCT \geq 20$ min stellt die Verschiebung des Durchbruchzeitpunktes dar, womit die Behandlung einer größeren Menge in kürzerer Zeit ermöglicht wird. Abbildung 73 zeigt exemplarisch eine mögliche Anfahrstrategie zur zeitversetzten Inbetriebnahme von GAK-Filtern, wobei der Betrieb zunächst mit $EBCT \leq 16$ min (bis zum Erreichen des Abbruchkriteriums) und anschließender Steigerung der $EBCT > 20$ min erfolgte. Hierbei werden (a) die Zulaufkonzentrationen ausgewählter organischer Spurenstoffe, die durchgesetzten BV sowie die Durchbruchkurven in Abhängigkeit der Betriebszeit, (b) die behandelten BV im Vergleich zur DOC-Beladung und (c) die stoffspezifische Entfernung in Abhängigkeit der EBCT ab $BV > 15.000 \text{ m}^3/\text{m}^3$ dargestellt. Bei Überschreitung des Abbruchkriteriums wurde die EBCT erhöht und anschließend auf etwa 30–40 min eingestellt. Der Einfluss der Änderung der EBCT wird beispielhaft für das Durchbruchverhalten von mäßig bis schlecht adsorbierbaren Stoffen, wie SMX und CST deutlich. SMX erreichte durch die Umstellung der EBCT von 16 min auf > 30 min das Abbruchkriterium von $c/c_0 \leq 0,2$ erneut.

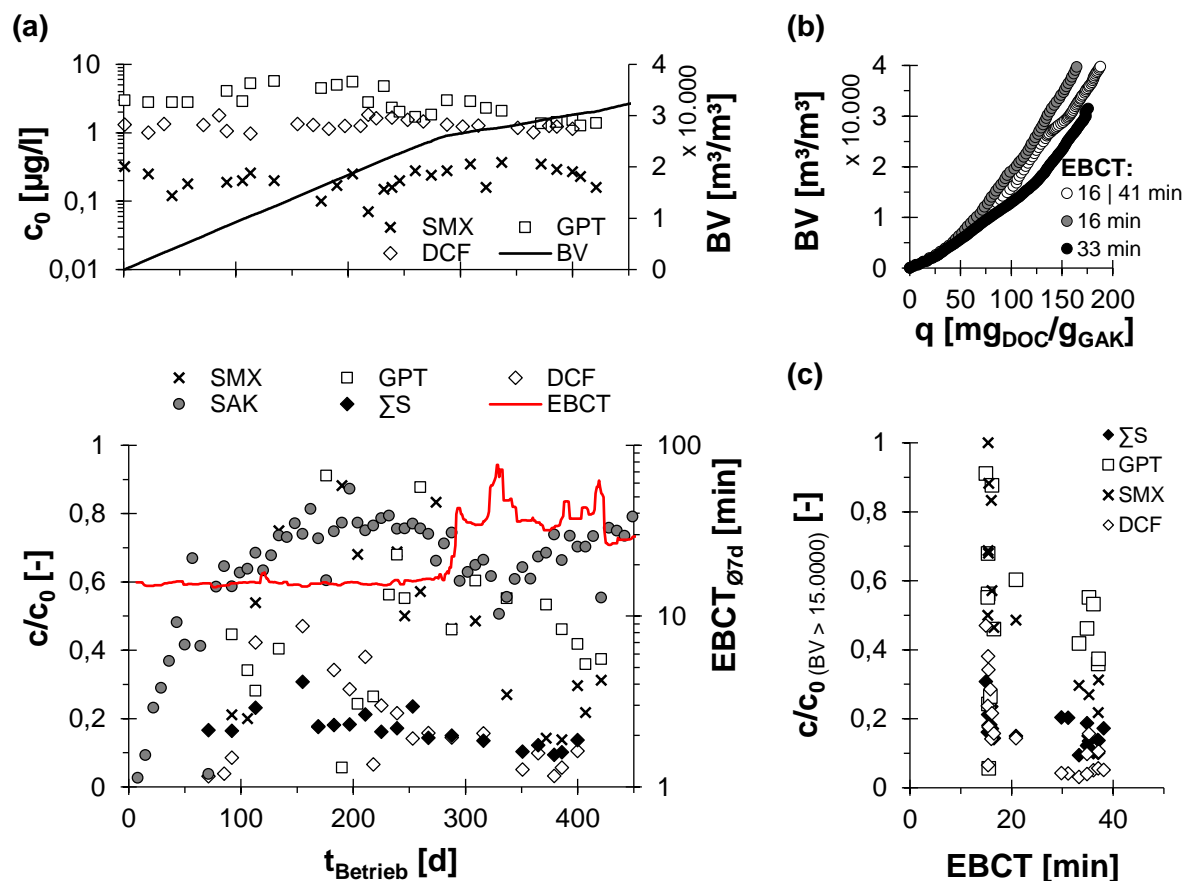


Abbildung 73: (a) Zulaufkonzentrationen (c_0) sowie Durchbruchkurven von ausgewählten organischen Spurenstoffen (SMX, GPT, DCF), dem spektralen Absorptionskoeffizienten ($SAK_{254\text{nm}}$), einer Summe von Spurenstoffen (ΣS : Amisulprid, Benzotriazol, Candesartan, Carbamazepin, Citalopram, Diclofenac, Irbesartan, Metoprolol, Summe 4.5-Methyl-1H-benzotriazol, Venlafaxin) und den durchgesetzten Bettvolumen (BV) in Abhängigkeit der Betriebszeit (t_{Betrieb}) und (b) die behandelten BV im Vergleich zur DOC-Beladung sowie (c) die stoffspezifische Entfernung in Abhängigkeit der Leerbettkontaktzeit (EBCT) ab $BV > 15.000 \text{ m}^3/\text{m}^3$ nach Fundneider und Lackner (2019)

Bereits von Kienle et al. (1980) wiesen darauf hin, dass infolge einer verlangsamt ablaufenden Oberflächendiffusion GAK-Filter durch eine Ruhephase weitere Adsorptionskapazität aufweisen. Bei 16 min findet keine vollständige Ausnutzung der GAK statt, jedoch mit Steigerung der EBCT, die trotz fortgeschrittener Beladung, erhöht werden kann. Aus Abbildung 73 (b) wird der Zusammenhang der Umstellung der EBCT von 16 min auf etwa 41 min deutlich. Infolge der Erhöhung kommt es zu einer Steigerung von DOC-Beladung, dass durch die EBCT = 41 min mit einer reduzierten Zunahme der BV einhergeht. Der Vergleich mit der DOC-Beladung von Filter ähnlicher EBCT zeigt ein Angleichen des Beladungs- zu BV-Verhältnisses. Somit erfolgt nach Umstellung der EBCT < 16 min ein Angleichen der DOC-Beladung auf das Niveau von Filtern mit konstanter EBCT. Abbildung 73 (c) stellt deutlich dar, dass mit zunehmender EBCT (ab einem BV $> 15.000 \text{ m}^3/\text{m}^3$), trotz der Vorbeladung und dem Überschreiten des Abbruchkriteriums beispielsweise für ΣS , SMX, GPT und DCF eine gesteigerte Entfernung erfolgt. Reungoat et al. (2011) stellten ebenfalls fest, dass durch Erhöhung der EBCT von 30 min auf 120 min eine um 43 % verbesserte Entfernung von Spurenstoffen erfolgt, wohingegen die DOC-Entfernung unbeeinflusst bleibt. Eine Veränderung der Zulaufkonzentration in diesem Zeitraum erfolgte nicht, sodass die Effekte nicht auf die Konzentrationsänderungen zurückzuführen sind. Anhand der $SAK_{254\text{nm}}$ -Entfernung wird der direkte Zusammenhang mit der Veränderung der EBCT deutlich, sodass $c/c_0 < 0,7$ für $UV_{254\text{nm}}$ -absorbierende Substanzen (kurzzeitig) erneut erzielt werden konnte. Die starke Streuung von DCF ist zudem auf biologische Prozesse zurückzuführen, womit eine Überlagerung der verbesserten adsorptiven Stofftransportkinetik erfolgt. Neben der Steigerung der Stofftransportkinetik wird zudem die Substrataufnahme des Biofilms intensiviert.

Eine potentielle Anfahrstrategie von GAK-Filtern stellt hierbei die Inbetriebnahme von Filterzellen mit einer zu Beginn geringeren EBCT dar. Anhand der Untersuchungen wird zudem deutlich, dass durch die Steigerung der EBCT (infolge des Zusammenschaltens von Filtereinheiten) eine erhöhte Entfernung des Einzelfilters zu erwarten ist. So wäre bei abnehmenden Konzentrationsgradienten die Zuschaltung weiterer Filtereinheiten und der damit verbundenen Erhöhung der EBCT denkbar, woraus eine verbesserte Entfernung der Substanzen resultiert. Die Besiedlung der Aktivkohleoberfläche führt neben der Entfernung von gelösten organischen Substanzen zum biologischen Abbau von adsorbierten Substanzen (Zhang et al., 1991). In Phasen geringer Zulaufkonzentration, liegt ein höherer Konzentrationsgradient auf der Aktivkohleoberfläche im Vergleich zur flüssigen Phase vor, womit bei biologischer Entfernung von bereits adsorbierten Substanzen eine höhere Adsorptionskapazität resultiert. Die Entfernung von bereits adsorbierten Substanzen lässt sich durch gezielten Stillstand von GAK-Filtern (beispielsweise infolge niedriger Zulaufwassermengen) realisieren, in denen eine ausreichende Versorgung mit O_2 sicherzustellen ist (El Gamal et al., 2018).

6.4 Schlussfolgerungen und Hinweise zur Auslegung

Die Auslegungs- und Prozessparameter sowie biologischen Prozesse nehmen Einfluss auf die Entfernung von organischen Spurenstoffen. Die organische Hintergrundbelastung bestimmt die Aktivkohlebeladung bis zum Durchbruchzeitpunkt respektive den Ressourcenbedarf. Die Interaktion der Faktoren wie Aktivkohleauswahl, Hintergrundbelastung (DOC_0 und DOC-Fraktionierung) und EBCT führt dazu, dass ein Vergleich der Leistungsfähigkeit von GAK-Systemen nur eingeschränkt möglich ist. Trotzdem zeigen die Untersuchungen zur Aktivkohlefiltration, dass unter Berücksichtigung der Faktoren die Leistungsfähigkeit vergleichbar oder besser als bei PAK-Verfahren ist. Basierend auf den dargestellten Ergebnissen lassen sich folgende Schlussfolgerungen sowie Hinweise zur Auslegung von GAK-Filtern treffen:

- Aktivkohlen mit einem hohen Mesoporen- sowie Mikroporenanteil eignen sich gut zur Entfernung einer Vielzahl von Spurenstoffen (wie ΣS) unter Konkurrenz der organischen Hintergrundmatrix. Die Porenradienverteilung ist demnach in Kombination mit der Filterschüttdichte (Benstöm, 2017) für die Aktivkohleauswahl heranzuziehen.
- Hydrarffin AR weist eine verbesserte Entfernung (um etwa 30 %) der ΣS im Vergleich zu Hydrarffin CC plus auf, wohingegen BTA, $\Sigma 45\text{BTA}$ und PMD eine höhere Affinität, bedingt durch deren Stoffeigenschaften, zu Hydrarffin CC plus zeigten. Mit zunehmender Beladung nimmt der Einfluss der Aktivkohle ab und biologische Prozesse rücken in den Vordergrund.
- Die EBCT konnte in RSSCT sowie halb- und großtechnischen Versuchen als die maßgebliche Auslegungs- und Einflussgröße verifiziert werden. Aktivkohleunabhängig wurde gezeigt, dass die Adsorptionskapazität (bis zum Erreichen des Abbruchkriteriums) ab $\text{EBCT} \geq 20$ min stagniert. Für $\text{UV}_{254\text{nm}}$ -absorbierende Substanzen, DOC und ausgewählte organische Spurenstoffe (wie BTA, CBZ, PMD, CST) liegt ein Maximum der DOC-Beladung im Vergleich zum Erreichen des Abbruchkriteriums bei 25 – 30 min (Reungoat et al., 2012) vor, wobei biologisch verfügbare Spurenstoffe mit zunehmender EBCT eine Zunahme in der Entfernung aufweisen.
- Die Spülzyklen bei einer vorgeschalteten Feststoffentfernung (mittels TF oder membranbasierten Verfahren) sind maßgeblich durch die biologische Aktivität initiiert. Durchschnittlich lag eine Spülhäufigkeit von 0,1 1/Wo (MF/UF) – 1,2 1/Wo (TF) vor, wobei neben der Vorbehandlung ein Zusammenhang mit der Abwassertemperatur, den Nährstoffkonzentrationen und -verhältnissen besteht. Ein negativer Einfluss der Spülung auf die Ablaufqualität respektive den Durchbruchzeitpunkt lag nicht vor. Bei GAK-Filtern ohne vorgeschaltete Feststoffentfernung sowie bei erhöhten AFS_0 sind lediglich betriebliche Unterschiede im Hinblick auf die Spülhäufigkeit zu erwarten.
- Die Besiedlung der Aktivkohleoberfläche wird initiiert durch die Abundanz von Mikroorganismen aus dem Kläranlagenablauf, die bereits nach etwa 40 – 50 d zu einer maßgeblichen Entfernung von mäßig adsorbierbaren Substanzen (wie GPT) führten. Das Wachstum sowie die Aktivität des Biofilms wird durch $\text{O}_2 > 6 \text{ mg/l}$ und $\text{DOC} : \text{NH}_4\text{-N} : \text{sRP} > 20 : 5 : 1$ intensiviert sowie durch Abwassertemperaturen $> 15^\circ\text{C}$ begünstigt. Je nach Filterbetttiefe, O_2 -Zulaufkonzentration und Abwassertemperatur liegt eine O_2 -Limitierung vor. Durch die Steigerung der EBCT um Faktor 4 (auf 24 min) ist eine etwa 2 – 3-mal höhere Entfernung von biologisch abbaubaren Substanzen (wie GPT) infolge der gesteigerten Substrataufnahme zu verzeichnen. Biologische Prozesse auf der Aktivkohleoberfläche steigern die Leistungsfähigkeit von GAK-Filtern und

erweitern das Substanzspektrum mit biologisch mäßig bis gut, jedoch schlecht adsorbierbaren organischen Spurenstoffen.

- Weiterhin deuten die Ergebnisse der DOC-Charakterisierung mittels Größenausschlusschromatographie darauf hin, dass die Fraktionierung unabhängig von der EBCT verläuft und ab einer DOC-Beladung von $q = 30 \text{ mg}_{\text{DOC}}/\text{g}_{\text{GAK}}$ (für Hydraffin AR) ein Angleichen der chromatographierbaren Fraktion des DOC sowie $\text{SAK}_{254\text{nm}}$ an den Zulauf erfolgt. Die DOC-Entfernung $q > 30 \text{ mg}_{\text{DOC}}/\text{g}_{\text{GAK}}$ resultiert hingegen in der Abnahme der hydrophoben Fraktion.
- Als potentielle Synergieeffekte von GAK-Filter mit vorgeschalteter Flockungsfiltration sind die dauerhafte Unterschreitung des CSB $< 20 \text{ mg/l}$ (Schwellenwert nach AbwAG (2005)) respektive TOC $< 7 \text{ mg/l}$ über 974 d (gemäß OGewV (2016)) sowie bedingt durch die weitestgehende TP-Entfernung $< 100 \mu\text{g/l}$ (Schwellenwert nach AbwAG (2005) zu nennen.
- Unter Ausnutzung der Adsorptionskapazität sowie biologischer Prozesse wurde eine CUR von $8 - 19 \text{ mg/l}$ (Hydraffin AR; $\text{EBCT} = 24,2 \pm 1,8 \text{ min}$) für das (erstmalige Erreichen des Abbruchkriteriums $c/c_0 \leq 0,2$) bei $\text{ASP} < \text{DCF} < \text{BTA} < \text{CBZ}$ ermittelt. Die CUR für die ΣS -Entfernung lag hingegen bei $< 19 \text{ mg/l}$, ohne Berücksichtigung der biologischen Stufe der Kläranlage und Parallelschaltung. Sensitivität der Spurenstoffanalyse, geringe Zulaufkonzentrationen und die Kriterien der Datenauswertung beeinflussen hierbei die Bewertung der GAK-Filter. Als maßgebliche Faktoren, die zur Verschiebung des Durchbruchzeitpunktes im Zusammenhang mit der DOC-Beladung führen, wurden die EBCT, die spurenstoffspezifische Adsorptionsaffinität sowie Qualität, Quantität und Aktivität des Biofilms in halb- und großtechnischen Untersuchungen verifiziert.
- Infolge der Parallelschaltung ist mit einer weiteren Ausnutzung der Adsorptionskapazität zu rechnen, die zu einer Reduzierung der CUR führt. Für CBZ liegt diese (bei $c/c_0 \leq 0,2$) mit 9 mg/l im Vergleich zu 20 mg/l um etwa Faktor 2 geringer. Für adsorptiv sowie biologisch entfernbare Substanzen (wie DCF oder IBS) ist dieser Effekt noch deutlicher und spiegelt die Synergien von bGAK-Filtern wieder. Als potentielle Anfahrstrategie wurde der Betrieb der GAK-Filter mit $\text{EBCT} < 20 \text{ min}$ bis zum Erreichen des Abbruchkriteriums und anschließender Erhöhung auf $> 20 \text{ min}$ identifiziert.

Basierend auf den Schlussfolgerungen lassen sich die in Abbildung 74 zusammengefassten Hinweise zur Auslegung von GAK-Filtern treffen. Bei der Auslegung spielt die DOC_0 -Konzentration keine Rolle, wohingegen bei geringer DOC_0 -Konzentrationen ($< 7 \text{ mg/l}$) eine Steigerung der BV im Vergleich zu hohen DOC_0 -Konzentration ($> 7 \text{ mg/l}$) bis zum Erreichen des Abbruchkriteriums resultiert, vgl. Abbt-Braun et al. (1994), Böhler et al. (2012) und Pramanik et al. (2015). Für die Auslegung von GAK-Filtern ist eine $\text{EBCT} \geq 20 - 30 \text{ min}$ heranzuziehen, wobei $v_F \leq 9 \text{ m/h}$ (bei offener Bauform, unter Berücksichtigung der Fluidisierung für Filtern im Aufstrom) respektive $\leq 15 \text{ m/h}$ (bei Druckkesseln) in Kombination mit $h_F \leq 1,5 - 3,0 \text{ m}$ einzuhalten sind (DVGW, 2011; Jekel et al., 2017; Letterman, 1999; Sontheimer et al., 1988). Die $\text{EBCT} \geq 20 \text{ min}$ ist als Mittelwert über eine Zeitspanne, die im Zusammenhang mit dem Probenahmezeitraum zur Bewertung der Filter sowie der Einhaltung des Abbruchkriteriums bei Trocken- oder Regenwetterbedingungen steht, einzuhalten. Phasenweise ist eine $\text{EBCT} < 20 \text{ min}$ ohne Beeinträchtigung der Aktivkohleausnutzung zu tolerieren, wobei von einer Unterschreitung über eine längere Zeitspanne (bei allen

Filtereinheiten in Betrieb) im Hinblick auf die Aktivkohleausnutzung abzusehen ist. Der maximale Filterzulauf ($Q_{F,max}$) bestimmt die minimale EBCT, während bei Unterschreitung eines Mindestzuflusses ($Q_{F,min}$) die Abschaltung von Filterzellen erfolgen sollte, sodass die EBCT nicht $>> 30$ min (ebenfalls zur Einhaltung von $v_{F,min}$) beträgt. Bei Stillstand der Filter sind die biologischen Vorgänge und der damit verbundene Sauerstoffbedarf zu berücksichtigen.

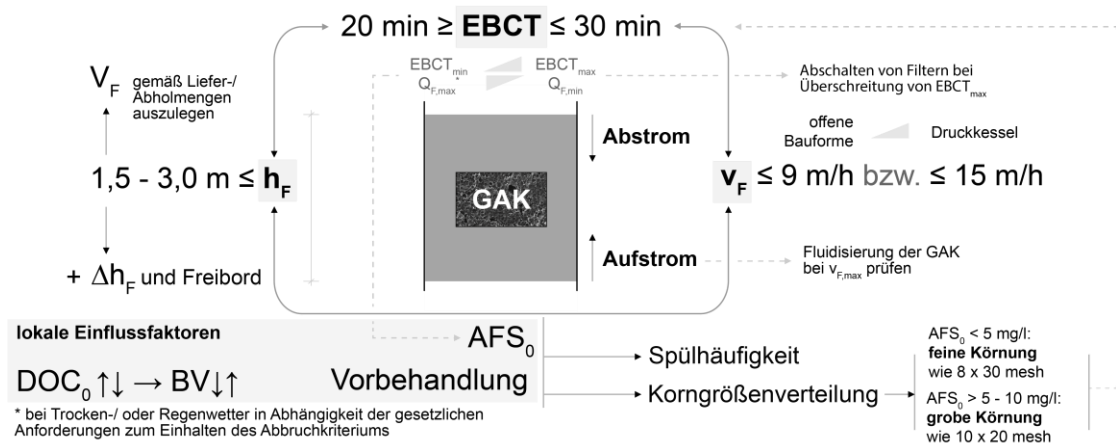


Abbildung 74: Hinweise zur Auslegung von GAK-Filtern mit und ohne Vorbehandlung (zur Feststoffentfernung) für die Entfernung von organischen Spurenstoffen im Ablauf kommunaler Kläranlagen

Faktoren wie Probenahmezeitraum (24-, 48-, 72-h-MP oder Wo-MP), Zeitpunkt der Probenahme (bei Trocken- oder Regenwetterbedingungen), Abbruchkriterium mit und ohne Ausnahmen (wie 4 aus 5 Regel, vgl. StaHe (2015)), Substanzauswahl sowie Bewertung der Filter (wie Mittelwert einer Probenahme oder über ein Jahr verteilte Proben als gleitendes Mittel, vgl. MUKE-BW (2018), UVEK (2016)) sind bei der Auslegung zu berücksichtigen.

Bei dem Betrieb von GAK-Filtern mit Feststoffentfernung ist keine Beeinträchtigung bei der Auswahl der Korngrößenverteilung respektive $v_{F,min}$ zu beachten, wohingegen bei erhöhter AFS₀ mit einer steigenden Spülhäufigkeit zu rechnen ist. Weiterhin ist bei erhöhter AFS₀ die Verwendung einer groben Körnung sowie die Einhaltung $v_{F,min} \geq 3 \text{ m/h}$ zur Ausnutzung der Tiefenfiltration (zur Einlagerung der Flocken und Unterbindung reiner Oberflächenfiltration) zu beachten. Im Falle von AFS₀ > 10 mg/l ist eine Vorbehandlung zur Feststoffentfernung und somit zur Steigerung der Betriebssicherheit und -stabilität zu prüfen. Unter Beachtung der Liefer- und Abholmengen für frische (trockene) und beladene (nasse) Aktivkohle ist die Ermittlung des Filterbettvolumens inklusive Filterbettexpansion und Freibord möglich.

7 Fazit und Ausblick

Im Spannungsfeld zwischen den stetig steigenden Anforderungen an die Ablaufqualität, dem Gewässerschutz, und der Notwendigkeit zur Wasserwiederverwendung, nehmen Technologien zur nachgeschalteten weitergehenden Aufbereitung des Kläranlagenablaufs eine zentrale Rolle ein. Aktuelle Diskussionen zur Reduzierung der Emissionen von Phosphor, organischen Substanzen, fakultativ-photogenen Bakterien, Resistenzgenen und Mikrokunststoffen in die aquatische Umwelt zeigen den Handlungsbedarf auf. Die Erstellung von gesetzlichen Rahmenbedingungen zur Umsetzung von Maßnahmen ist ebenso wichtig wie der bewusste Umgang mit Schadstoffen, um Einträge zu verringern oder ganz zu vermeiden.

Die Überwachung und der Anspruch an eine qualitäts- und ressourcengetriebene Steuerung verfahrenstechnischer Anlagen zur Abwasseraufbereitung wird zukünftig weiter steigen. Der Einsatz des SAK_{254nm} erfolgt bis dato im Kontext der Spurenstoffentfernung lediglich bei nachgeschalteten Pulveraktivkohleverfahren. Die Anwendbarkeit wurde bei bGAK-Filtern bisher nicht aufgezeigt. Die Ergebnisse belegen, dass der spezifische Zusammenhang der SAK_{254nm}- und Spurenstoffentfernung für die in ΣS enthaltenen Substanzen auch bei GAK-Filtern gültig ist. Zudem lässt sich mit geringerer Substanzanzahl ($n \leq 12$) wie ΣS die Entfernung mit $R < 0,9$ einer Vielzahl von organischen Spurenstoffen prognostizieren, womit erstmalig die Anwendung von Indikatorsubstanzen zur Einordnung der Leistungsfähigkeit von bGAK-Filtern nachgewiesen wurde. Hierbei ist die eingesetzte Aktivkohle zu berücksichtigen, die unter anderem durch die Porenradienverteilung Einfluss auf das spezifische Verhältnis nimmt.

Im Rahmen der Untersuchungen konnten die Potentiale der TF und membranbasierten Verfahren als Vorbehandlungsstufe für GAK-Filter sowie zur weitestgehenden Phosphor- und Feststoffentfernung demonstriert werden. Erstmals wurde aufgezeigt, dass die TF in Kombination mit Fällmittelzugabe die Einhaltung von $TP < 100 \mu\text{g/l}$ (PES-14) respektive $< 50 \mu\text{g/l}$ (UFH-12) sowie $sRP < 50 \mu\text{g/l}$, unabhängig von dem eingesetzten Polstoff, ermöglicht. Der Anteil von sNRP bestimmt maßgeblich die minimale TP-Konzentrationen. Somit ist bei einem hohen Anteil an sNRP eine sRP- und pTP-Entfernung essentiell. Für $sRP < 50 \mu\text{g/l}$ ist ein spezifischer Fällmittelbedarf $> 5 \text{ mol Me}^{3+}/\text{mol P}$ erforderlich, der maßgeblich von der sRP-Zielkonzentration abhängt. Zudem wurde deutlich, dass in Bezug auf die konventionellen Parameter wie TP und CSB, basierend auf den derzeitigen Anforderungen keine signifikanten Unterschiede zwischen membranbasierten Verfahren und der TF hinsichtlich der Einhaltung von Ablaufkonzentrationen besteht. Als potentielle Synergieeffekte der TF und MF/UF wurde eine $> 90\%$ ige Entfernung von Kunststoffpartikeln sowie bei membranbasierten Verfahren ein $> 90\%$ iger Rückhalt von Antibiotikaresistenzgenen identifiziert. Filtrationsverfahren stellen somit eine Schlüsseltechnologie in Bezug auf die Reduzierung der Phosphor- und Feststoffemissionen dar, dies umfasst zusätzlich den Eintrag von Kunststoffen sowie dem Schutz nachgeschalteter Verfahrenstechniken im betrieblichen Sinne.

Anhand von realem Abwasser unter halb- und großtechnischen Bedingungen konnte erstmalig der Einfluss der EBCT auf die Ausnutzung der Adsorptionskapazität in Kombination mit dem Durchbruchzeitpunkt von organischen Substanzen aufgezeigt werden. Der Ansatz der DOC-Bilanzierung mittels Wo-MP gewährleistet die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf andere Standorte, die eine ähnliche DOC-Fraktionierung aufweisen. Die Ergebnisse belegen, dass keine

maßgebliche Steigerung der Aktivkohleausnutzung bis zum Erreichen des Abbruchkriteriums infolge einer Erhöhung von EBCT > 20 – 30 min besteht. Die EBCT ist der maßgebliche Parameter, der unter Berücksichtigung einer minimalen und maximalen h_F sowie v_F zur Auslegung von GAK-Filtern heranzuziehen ist.

Das Potential zur biologischen Entfernung von Spurenstoffen, die schlecht bis mäßig adsorbieren, jedoch biologischen Prozessen zugänglich sind, stellt ein Alleinstellungsmerkmal für GAK-Filter dar. Durch die Implementierung von GAK-Filtern werden die Vorteile von adsorptiven mit biologischen Prozessen kombiniert, die eine Steigerung der Leistungsfähigkeit zur Folge hat. Die Verfahrenskombination aus TF (mit Fällmittelzugabe) und GAK-Filter liefert eine nahezu feststofffreie und phosphorarme Ablaufqualität, die zudem stoffspezifisch keine bis (deutlich) verminderte biologische und adsorptive verfügbare organische Substanzen enthält. Hiermit stellt die Verfahrenskombination einen weiteren Baustein für die Erreichung der Ziele nach WRRL dar. Zudem bietet die Kombination, im Sinne eines modularen Konzeptes für die weitergehende Aufbereitung des Kläranlagenablaufs, Erweiterungsmöglichkeiten, die in Folge steigender Anforderungen zukünftig die notwendige Flexibilität bieten.

Bezugnehmend auf das Fazit der Untersuchungen lässt sich folgender Ausblick für die durchgeführte Arbeit formulieren. Im Zuge der Untersuchungen zur Flockungsfiltration mit TF wurde deutlich, dass sowohl bei der Rückführung des Fällschlammes sowie der Reduzierung der Spülwassermengen Optimierungsbedarf im Hinblick auf den Reststoffanfall sowie Ressourcenbedarf besteht. Ungeachtet davon herrschte weiteres Potential im Hinblick auf die Modifikation des Absaugbalkens zur effizienteren Reinigung von Polstoffen (wie UFH-12). Zudem sind die langfristigen Auswirkungen des überstöchiometrischen Einsatzes von Fällmitteln zur Erzielung von $sRP < 50 \mu g/l$ auf nachgeschaltete Verfahren sowie die aquatische Umwelt zu überprüfen.

Die weitergehende Aufbereitung des Kläranlagenablaufs mit TF und bGAK-Filter hat, im Hinblick auf die Entfernung von organischen Substanzen sowie mikrobiologischen Parametern verfahrenstechnische und betriebliche Grenzen. Bei steigenden Anforderungen an die Spurenstoffentfernung und/ oder das Spurenstoffspektrum ist eine Kombination von Vorozonung ($< 0,4 g O_3/g DOC$) und bGAK-Filter in Betracht zu ziehen (Hernandez et al., 2020; Knopp, Prasse, et al., 2016; Reungoat et al., 2012). Die Eignung des Einsatzes von oxidativen Verfahren bedarf jedoch einer standortspezifischen Überprüfung (Wunderlin et al., 2017). Im Kontext des Einsatzes von Ozon und bGAK-Filtern ist die Möglichkeit einer Reduzierung der EBCT zur Ausnutzung der Adsorptionskapazität in GAK-Filtern durch die Kombination von oxidativen und adsorptiven Prozessen weiter zu untersuchen.

Perspektivisch sind Verfahren zum Rückhalt fakultativ pathogener Bakterien und Resistenzgenen in das Konzept der modularen weitergehenden Aufbereitung zu integrieren. Die Verfahren unter Verwendung von Ozon oder/ und Aktivkohle zur Spurenstoffentfernung sind nicht für den Rückhalt von Bakterien und Genen geeignet. Der Einsatz von Ozon bedingt eine (adsorptiv) biologische Nachbehandlung, die aus Sicht der Wiederverkeimung und Anreicherung von Bakterien und Genen als kritisch zu beurteilen ist. Der Einsatz von Membranverfahren vor bGAK-Filtern ist aus wirtschaftlichen Aspekten, auch im Hinblick auf die gewünschten biologischen Prozesse auf der Aktivkohleoberfläche, nicht sinnvoll. Im Falle steigender Anforderungen an hygienische Parameter oder durch die Wasserwiederverwendung stellt die Kopplung von bGAK mit nachgeschalteten Membranverfahren oder einer UV-Desinfektion eine potentielle Lösungsmöglichkeit dar. Infolge der Entfernung der

leistungsmindernden organischen Substanzen in GAK-Filtern, ist mit einem effizienten Betrieb von Membranverfahren zu rechnen (Pramanik et al., 2015, 2016), wobei die Problematik der Anreicherung von Antibiotikaresistenzen in der Kläranlage zu untersuchen ist. Weiterhin ungeklärt ist, inwieweit die Diversität in bGAK-Filtern die Spurenstoffentfernung begünstigt sowie welche Mechanismen zur Steigerung der biologischen Prozesse vorgenommen werden können. Hierbei ist ebenfalls der Aspekt der Anreicherung sowie des Austrags von Antibiotikaresistenzen in bGAK-Filtern (ohne Nachbehandlung) zu berücksichtigen. Vor dem Hintergrund vielseitiger Anforderungen an die zukünftige Ablaufqualität sind adaptive/modulare Verfahrenslösungen anzustreben, die durch integrierte Vernetzung auf verschiedene Zu- und Ablaufqualitäten verfahrensoptimiert reagieren.

Im Zuge einer ganzheitlichen Betrachtung sind zudem die Grenzen des Systems Kanal-Kläranlage durch die Erweiterung mit nachgeschalteten Filtrationsverfahren neu zu definieren. Die Bedeutung von Misch- und Regenwasserentlastungen für Gewässer (und Grundwasser) sowie deren potentielle Anknüpfungspunkte zu nachgeschalteten Verfahren auf Kläranlagen existiert bisher nicht. Die Frachten von organischen Spurenstoffen aus Mischwasserentlastung liegen hierbei in ähnlicher Größenordnung wie im Kläranlagenzulauf (Launay et al., 2018; Launay et al., 2017; Launay et al., 2016) und führen somit zu Überschreitung der Qualitätsanforderungen in Gewässern (Wicke et al., 2017). Ungeachtet des Eintrags von Spurenstoffen erfolgt ebenfalls die Verbreitung von Antibiotikaresistenzen über Entlastungsbauwerke, wobei das Ausmaß, die Relevanz sowie der Verbleib in Gewässern weiteren Forschungsbedarf aufweist. Zur Minimierung der Emissionen ist eine ganzheitliche Betrachtung und Maßnahmenentwicklung auf Flusseinzugsgebietsebene notwendig, die alle Punktquellen der Siedlungsentwässerung berücksichtigt. Eine punktuelle Implementierung von weitergehenden Aufbereitungsverfahren an Kläranlagen stellt nur einen Baustein dar. Durch die Implementierung einer weitergehenden Aufbereitungsstufe können Synergien geschaffen werden, indem eine Teilbehandlung des bis dato abgeschlagenen Mischwassers durch nachgeschaltete Filtrationsverfahren wie TF erfolgt. Launay et al. (2018) zeigen, dass durch die Mischwasserentlastung im Gesamtsystem der Siedlungsentwässerung über 60 % des Eintrags von AFS in das Oberflächengewässer erfolgt. Hierfür sind zukünftig Systemlösungen zu entwickeln, die die weitergehende Aufbereitung zur Reduzierung der Gesamtemissionen aus der Siedlungsentwässerung mit einbeziehen. Bei der Erweiterung von kommunalen Kläranlagen ist ein ganzheitlicher Ansatz zu verfolgen. Die Verfahrenskombination aus TF und GAK-Filter bietet hierzu ausreichende Flexibilität für die modulare Erweiterung und die Möglichkeit für neue Systemlösungen im Kontext des Zusammenspiels zwischen Kanal-Kläranlage.

Abkürzungsverzeichnis

Σ	Summe
ΣS	Summe von Spurenstoffen ⁷
24-h-MP	24-Stunden-Mischprobe
AA-EQS	Umweltqualitätsnorm für chronische (Langzeit-)Belastung (engl.: annual average environmental quality standard)
AbwAG	Abwasserabgabengesetz
AbwV	Abwasserverordnung
AdsAna	Software zur Durchführung von Adsorptionsanalysen
AFS	Abfiltrierbare Stoffe
Al	Aluminium
AlCl ₃	Aluminium-III-Chlorid
A _R	Filteroberfläche
AR	Hydraffin AR
A-REM	atmosphärische Rasterelektronenmikroskop
ARG	Antibiotikaresistenzgene
ATP	Adenosintriphosphat
B	Fracht
bCSB	biologisch abbaubarer Anteil des Chemischen Sauerstoffbedarfs
bDOC	biologisch abbaubarer Anteil des gelösten organischen Kohlenstoffs
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BG	Bestimmungsgrenze
bGAK	biologisch aktivierte granuliert Aktivkohle
bNK	biologisch behandelter Ablauf der Nachklärung
BSB	Biologischer Sauerstoffbedarf
B _{TS}	Feststoffflächenbelastung
BV	durchgesetzte Bettvolumen
C	Kohlenstoff
c	Konzentration
c/c ₀	relative Entfernung
c ₀	Zulaufkonzentration
CC+	Hydraffin CC plus
CD	Model mit konstanter Porendiffusion
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
CUR	äquivalente Aktivkohledosis (engl.: Carbon Usage Rate)
d	Durchmesser
d ₅₀	mittlerer Korndurchmesser
DOC	gelöster organischer Kohlenstoff (engl.: Dissolved Organic Carbon)
EBCT	Leerbettkontaktzeit (engl.: Empty Bed Contact Time)
ECT	Effektive Kontaktzeit
Fe	Eisen
FeCl ₃	Eisen-III-Chlorid
FF	Flockungsfiltration

⁷ ΣS : Amisulprid, Benzotriazol, Candesartan, Carbamazepin, Citalopram, Diclofenac, Irbesartan, Metoprolol, Summe 4.5-Methyl-1H-benzotriazol, Venlafaxin

FNU	Formazine Nephelometric Units
G	Geschwindigkeitsgradient
GAK	granulierte Aktivkohle
GR	Glührückstand
GV	Glühverlust
h _F	Filterbetthöhe
K	Freundlich-Koeffizient
K _{S4,3}	Säurekapazität
LC	Large Scale
LC-OCD	Flüssigkeitschromatographie-Kohlenstoffdetektion (engl.: Liquid chromatography – organic carbon detection)
LF	Leitfähigkeit
max	maximal
Me	Metall
MF	Mikrofiltration
min	minimal
MTZ	Massentransferzone
MW	molekulare Masse (engl.: molecular weight)
MWCO	Molecular weight cut-off
n	Anzahl oder Freundlich-Exponent
N	Stickstoff
n. a.	nicht angegeben
NA	nicht analysiert
NaOCl	Natriumhypochlorit
NaOH	Natriumhydroxid
NH ₄ -N	Ammonium-Stickstoff
NK	Nachklärung
NO ₂ -N	Nitrit-Stickstoff
NO ₃ -N	Nitrat-Stickstoff
NRP	nicht reaktiver Phosphor (engl.: non-reactive phosphorus)
Ø	Mittelwert
O ₂	Sauerstoff
O ₃	Ozon
OCD	Organic Carbon Detector
OND	Organic Nitrogen Detector
oTS	organischer Trockensubstanzgehalt
P	Phosphor
PAK	Pulveraktivkohle
pCSB	partikulärer Chemischer Sauerstoffbedarf
PE	Polyethylen
PEC	Predicted Effect Concentration
PE-HD	High-Density-Polyethylen
PE-LD	Low-Density-Polyethylen
PES-14	OptiFiber® Mikrofaser
PES-14-DW	OptiFiber® Mikrofaser mit antimikrobieller Beschichtung
PESt	Polyester
PET	Polyethylenterephthalat
pH	pH-Wert

PNEC	Predicted No Effect Concentration
PP	Polypropylen
pTP	partikulärer Phosphor (engl.: particulate reactive phosphorus)
q	Beladung
Q	Volumenstrom
Q _{max}	maximaler Volumenstrom
R	Korrelationskoeffizient
r	Radius
RSSCT	Rapid Small-Scale Column Tests
SAK _{254nm}	spektraler Absorptionskoeffizient bei einer Wellenlänge von 254 nm
SC	Small Scale
sCSB	gelöster Chemischer Sauerstoffbedarf
SEC	Size Exclusion Chromatography
sNRP	gelöster nicht reaktiver Phosphor (engl.: soluble non-reactive phosphorus)
sRP	gelöster reaktiver Phosphor (engl.: soluble reactive phosphorus)
SRT	Schlammalter
sTP	gesamt gelöster Phosphor (engl.: soluble total phosphorus)
SUVA	Specific Ultraviolet Absorption Coefficient
T	Temperatur
t	Zeit
TB	Trübung
TF	Tuchfiltration
TMP	Transmembrane Pressure
TOC	gesamter organischer Kohlenstoff (engl.: Total Organic Carbon)
TP	gesamter Phosphor (engl.: total phosphorus)
t _R	Reaktionszeit
TS	Trockensubstanzgehalt
UF	Ultrafiltration
UFH-12	OptiFiber® Ultrafaser
UV	Ultraviolettstrahlung
V	Volumen
v _F	Filtergeschwindigkeit
v _{LS}	Luftspülgeschwindigkeit
v _{WS}	Wasserspülgeschwindigkeit
Wo-MP	Wochen-Mischprobe
β	spezifischer Fällmittelbedarf
Δh _F	Bettexpansion
ε _F	Zwischenkornvolumenanteil
ρ _F	Filterschüttdichte
ρ _R	Rütteldichte
ρ _S	Schüttdichte
φ	Permeabilität
24-h-MP	24-Stunden-Mischprobe
AA-EQS	Umweltqualitätsnorm für chronische (Langzeit-)Belastung (engl.: annual average environmental quality standard)

Hinweis: Die Abkürzungen der untersuchten Spurenstoffe sind Tabelle 20 und Tabelle 21 zu entnehmen.

Literaturverzeichnis

- Abbt-Braun, G., Johannsen, K., Kleiser, M., & Frimmel, F. H. (1994). Adsorption behaviour of humic substances on activated carbon: Comparison with the physical and chemical character of material from different origin. *Environment International*, 20(3), 397-403. doi:[https://doi.org/10.1016/0160-4120\(94\)90126-0](https://doi.org/10.1016/0160-4120(94)90126-0)
- Abegglen, C., Rosenstiel, R., Ort, C., & Schärer, M. (2009). Weitergehende Verfahren zur Elimination von organischen Spurenstoffen bei kommunalen Abwasserreinigungsanlagen - Varianten und Kosten. *Korrespondenz Abwasser, Abfall*, 6(56), 584 - 592.
- Abegglen, C., & Siegrist, H. (2012). *Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser - Verfahren zur weitergehenden Elimination auf Kläranlagen*. Bern
- AbwAG. (2005). Abwasserabgabengesetz in der Fassung der Bekanntmachung vom 18. Januar 2005 (BGBl. I S. 114), das zuletzt durch Artikel 2 der Verordnung vom 2. September 2014 (BGBl. I S. 1474) geändert worden ist. In: Deutschland: Bundesministeriums der Justiz und für Verbraucherschutz.
- AbwV. (2016). Abwasserverordnung in der Fassung der Bekanntmachung vom 17. Juni 2004 (BGBl. I S. 1108, 2625), die durch Artikel 1 der Verordnung vom 1. Juni 2016 (BGBl. I S. 1290) geändert worden ist. In: Deutschland: Bundesministerium für Justiz und Verbraucherschutz.
- Aga, D. S. (2007). *Fate of Pharmaceuticals in the Environment and in Water Treatment Systems*: CRC Press.
- Aktaş, Ö., & Çeçen, F. (2007). Bioregeneration of activated carbon: A review. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 59(4), 257-272. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.ibiod.2007.01.003>
- Alexander, J. T., Hai, F. I., & Al-aboud, T. M. (2012). Chemical coagulation-based processes for trace organic contaminant removal: Current state and future potential. *Journal of Environmental Management*, 111, 195-207. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.07.023>
- Allpike, B. P., Heitz, A., Joll, C. A., Kagi, R. I., Abbt-Braun, G., Frimmel, F. H., et al. (2005). Size Exclusion Chromatography To Characterize DOC Removal in Drinking Water Treatment. *Environmental Science & Technology*, 39(7), 2334-2342. doi:10.1021/es0496468
- Altmann, J., Massa, L., Sperlich, A., Gnirss, R., & Jekel, M. (2016). UV254 absorbance as real-time monitoring and control parameter for micropollutant removal in advanced wastewater treatment with powdered activated carbon. *Water Research*, 94, 240-245. doi:<https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.03.001>
- Altmann, J., Rehfeld, D., Träder, K., Sperlich, A., & Jekel, M. (2016). Combination of granular activated carbon adsorption and deep-bed filtration as a single advanced wastewater treatment step for organic micropollutant and phosphorus removal. *Water Research*, 92, 131-139. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2016.01.051>
- Altmann, J., Ruhl, A. S., Zietzschmann, F., & Jekel, M. (2014). Direct comparison of ozonation and adsorption onto powdered activated carbon for micropollutant removal in advanced wastewater treatment. *Water Research*, 55, 185-193. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2014.02.025>
- Altmann, J., Zietzschmann, F., Geiling, E.-L., Ruhl, A. S., Sperlich, A., & Jekel, M. (2015). Impacts of coagulation on the adsorption of organic micropollutants onto powdered activated carbon in treated domestic wastewater. *Chemosphere*, 125, 198-204. doi:<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.12.061>
- Alvarino, T., Suarez, S., Lema, J., & Omil, F. (2018). Understanding the sorption and biotransformation of organic micropollutants in innovative biological wastewater treatment technologies. *Science of The Total Environment*, 615, 297-306. doi:<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.278>
- ANSI/AWWA. (1996). AWWA Standard for Powdered Activated Carbon. In (Vol. ANSI/AWWA B600-96). Denver: American Water Works Association.
- Anumol, T., Sgroi, M., Park, M., Roccaro, P., & Snyder, S. A. (2015). Predicting trace organic compound breakthrough in granular activated carbon using fluorescence and UV absorbance as surrogates. *Water Research*, 76, 76-87. doi:<https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.02.019>
- Aschermann, G., Schröder, C., Zietzschmann, F., & Jekel, M. (2019). Organic micropollutant desorption in various water matrices - Activated carbon pore characteristics determine the reversibility of adsorption. *Chemosphere*, 237, 124415. doi:<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124415>
- Asuero, A. G., Sayago, A., & González, A. G. (2006). The Correlation Coefficient: An Overview. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 36(1), 41-59. doi:10.1080/10408340500526766
- aus der Beek, T., Weber, F.-A., Bergmann, A., Hickmann, S., Ebert, I., Hein, A., et al. (2016). Pharmaceuticals in the environment—Global occurrences and perspectives. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 35(4), 823-835. doi:10.1002/etc.3339
- Austermann-Haun, U. M., J. F., Nahrstedt, A., Sikorski, D., Kuhlmann, S., & Alt, K. (2017). *Spurenstoffelimination auf der Kläranlage Detmold mittels der Kombination von Ozon mit nachgeschalteter Aktivkohlefiltration*
- Bahr, C., Schumacher, J., Ernst, M., Luck, F., Heinzmann, B., & Jekel, M. (2007). SUVA as control parameter for the effective ozonation of organic pollutants in secondary effluent. *Water Science and Technology*, 55(12), 267-274. doi:10.2166/wst.2007.418
- Bansal, R. C., & Goyal, M. (2005). *Activated Carbon Adsorption*: CRC Press, Taylor & Francis Group.
- Barjenbruch, M. (1997). *Leistungsfähigkeit und Kosten von Filtern in der kommunalen Abwasserreinigung*. (Dissertation), Universität Hannover, Hannover.
- Basu, O. D., Dhawan, S., & Black, K. (2016). Applications of biofiltration in drinking water treatment – a review. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 91(3), 585-595. doi:doi:10.1002/jctb.4860

- Benisch, M., Clark, D., Neethling, J. B., Fredrickson, H. S., & Gu, A. (2007). Tertiary Phosphorus Removal Pilot Tests Technology Limits In Coeur D'Alene, ID. *Water Practice*, 1(5), 1-13. doi:10.2175/193317707X256919
- Benisch, M., Fisher, C., Keil, D., Clark, D., & Neethling, J. B. (2011). Reliability of Low P Technologies in the Real World - First Results from a Two-Year Demonstration Program. *Water Environment Federation*, 2011(1), 1013-1036.
- Benstöm, F. (2017). *Granulierte Aktivkohle zur Elimination organischer Spurenstoffe aus kommunalem Abwasser*. (Dissertation), Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, Aachen.
- Benstöm, F., Nahrstedt, A., Böhler, M., Knopp, G., Montag, D., Siegrist, H., et al. (2016a). Leistungsfähigkeit granulierter Aktivkohle zur Entfernung organischer Spurenstoffe aus Abläufen kommunaler Kläranlagen – Ein Überblick über halb- und großtechnische Untersuchungen - Teil 1: Veranlassung, Zielsetzung und Grundlagen. *Korrespondenz Abwasser, Abfall*, 63(3), 187-192.
- Benstöm, F., Nahrstedt, A., Böhler, M., Knopp, G., Montag, D., Siegrist, H., et al. (2016b). Leistungsfähigkeit granulierter Aktivkohle zur Entfernung organischer Spurenstoffe aus Abläufen kommunaler Kläranlagen – Ein Überblick über halb- und großtechnische Untersuchungen - Teil 2: Methoden, Ergebnisse und Ausblick. *Korrespondenz Abwasser, Abfall*, 63(4), 276-289.
- Benstöm, F., Nahrstedt, A., Böhler, M., Knopp, G., Montag, D., Siegrist, H., et al. (2017). Performance of granular activated carbon to remove micropollutants from municipal wastewater—A meta-analysis of pilot- and large-scale studies. *Chemosphere*, 185, 105-118. doi:<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.06.118>
- Benstöm, F., & Pinnekamp, J. (2017). Characteristic numbers of granular activated carbon for the elimination of micropollutants from effluents of municipal waste water treatment plants. *Water Science and Technology*. doi:10.2166/wst.2017.199
- Benstöm, F., Stepkes, H., Rolfs, T., Montag, D., & Pinnekamp, J. (2014). *Untersuchung einer bestehenden Filterstufe mit dem Einsatz von Aktivkohle zur Entfernung organischer Restverschmutzung auf der Kläranlage Düren-Merken*. Aachen
- Berthold, Schlösser-Kluger, & Seel. (2016). *Kläranlageneinleitungen in oberirdische Gewässer und dadurch bedingte Spurenstoffeinträge in das Grundwasser im Hessischen Ried*
- Bischoff, A., Fan, J. H., Cornel, P., Wagner, M., & Ma, L. M. (2013). Disinfection of treated wastewater as an essential purification step for safe urban reuse: a comparative pilot study of UV- and ClO₂-disinfection systems for urban reuse applications in China. *Journal of Water Reuse and Desalination*, 3(3), 325-335. doi:10.2166/wrd.2013.087
- Bitterwolf, S., Böhler, M., Siegrist, H., & Joss, A. (2017). *Elimination von Spurenstoffen durch granulierte Aktivkohle (GAK) Filtration: Grosstechnische Untersuchungen auf der ARA Furt-Bülach*. Dübendorf, Schweiz
- Bitton, G. (2005). *Wastewater microbiology* (Vol. 3). New Jersey, USA: John Wiley & Sons.
- Bjelopavlic, M., Newcombe, G., & Hayes, R. (1999). Adsorption of NOM onto Activated Carbon: Effect of Surface Charge, Ionic Strength, and Pore Volume Distribution. *Journal of Colloid and Interface Science*, 210(2), 271-280. doi:<https://doi.org/10.1006/jcis.1998.5975>
- Blenkinsopp, S. A., & Costerton, J. W. (1991). Understanding bacterial biofilms. *TRENDS in Biotechnology*, 9(1), 138-143. doi:[https://doi.org/10.1016/0167-7799\(91\)90045-J](https://doi.org/10.1016/0167-7799(91)90045-J)
- BMUB, & UBA. (2016). *Die Wasserrahmenrichtlinie - Deutschlands Gewässer*. Bonn, Dessau
- BMUB, & UBA. (2017). *Policy-Paper Empfehlungen des Stakeholder-Dialogs »Spurenstoffstrategie des Bundes« an die Politik zur Reduktion von Spurenstoffeinträgen in die Gewässer*. Bonn, Dessau
- Böhler, M., Joss, A., Miladinovic, N., Siegrist, H., Sterkele, B., Ternes, T., et al. (2009). *Aktivkohledosierung in den Zulauf zur Sandfiltration Kläranlage Kloten/Opfikon*. Dübendorf, Schweiz
- Böhler, M., Wittmer, A., Heisel, A., Wohlhauser, A., Salhi, L., Gunten, U. v., et al. (2013). *Ergänzende Untersuchungen zur Elimination von Mikroverunreinigungen auf der Ara Neugut*. Bern
- Böhler, M., Zwickenspflug, B., Hollender, J., Ternes, T., Joss, A., & Siegrist, H. (2012). Removal of micropollutants in municipal wastewater treatment plants by powder-activated carbon. *Water Science and Technology*, 66(10), 2115-2121. doi:10.2166/wst.2012.353
- Boix, C., Ibáñez, M., Sancho, J. V., Parsons, J. R., Voogt, P. d., & Hernández, F. (2016). Biotransformation of pharmaceuticals in surface water and during waste water treatment: Identification and occurrence of transformation products. *Journal of Hazardous Materials*, 302, 175-187. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.09.053>
- Boller, M., & Blaser, S. (1998). Particles under stress. *Water Science and Technology*, 37(10), 9-29. doi:[https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(98\)00303-5](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(98)00303-5)
- Bonvin, F., Jost, L., Randin, L., Bonvin, E., & Kohn, T. (2016). Super-fine powdered activated carbon (SPAC) for efficient removal of micropollutants from wastewater treatment plant effluent. *Water Research*, 90(Supplement C), 90-99. doi:<https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.12.001>
- Bornemann, C., Alt, K., Böhm, F., Hachenberg, M., Kolisch, G., Nahrstedt, A., et al. (2015). *Technische Erprobung des Aktivkohleeinsatzes zur Elimination von Spurenstoffen in Verbindung mit vorhandenen Filteranlagen "Filter AK+", Abschlussbericht, gerichtet an das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (MKULNV)*. Düsseldorf
- Bornemann, C., Hachenberg, M., Kazner, C., Herr, J., Jagemann, P., Lyko, S., et al. (2012). *Ertüchtigung kommunaler Kläranlagen, insbesondere kommunaler Flockungsfiltrationsanlagen durch den Einsatz von Aktivkohle (MIKROFlock)*. Projekt Nr. 5, Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben, Elimination von

- Bourgeois, K. N., Riess, J., Tchobanoglous, G., & Darby, J. L. (2003). Performance Evaluation of a Cloth-Media Disk Filter for Wastewater Reclamation. *Water Environment Research*, 75(6), 532-538.
- Bourgin, M., Beck, B., Böhler, M., Borowska, E., Fleiner, J., Salhi, E., et al. (2018). Evaluation of a full-scale wastewater treatment plant upgraded with ozonation and biological post-treatments: Abatement of micropollutants, formation of transformation products and oxidation by-products. *Water Research*, 129, 486-498. doi:<https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.10.036>
- Bratby, J. (2016). *Coagulation and Flocculation in Water and Wastewater Treatment - Third Edition* (Vol. Third Edition). London: IWA Publishing.
- Breiman, L. (2001). Random Forests. *Machine Learning*, 45(1), 5-32. doi:10.1023/A:1010933404324
- Brettschneider, D. J., Misovic, A., Schulte-Oehlmann, U., Oetken, M., & Oehlmann, J. (2019). Detection of chemically induced ecotoxicological effects in rivers of the Nidda catchment (Hessen, Germany) and development of an ecotoxicological, Water Framework Directive-compliant assessment system. *Environmental Sciences Europe*, 31(1), 7. doi:10.1186/s12302-019-0190-4
- Brezonik, P., & Arnold, W. (2011). *Water chemistry: an introduction to the chemistry of natural and engineered aquatic systems*. New York: Oxford University Press, Inc.
- Broberg, O., & Pettersson, K. (1988). Analytical determination of orthophosphate in water. *Hydrobiologia*, 170(1), 45-59. doi:10.1007/BF00024898
- Brown, P. C., Borowska, E., Schwartz, T., & Horn, H. (2019). Impact of the particulate matter from wastewater discharge on the abundance of antibiotic resistance genes and facultative pathogenic bacteria in downstream river sediments. *Science of The Total Environment*, 649, 1171-1178. doi:<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.394>
- Budimirović, D., Veličković, Z. S., Djokić, V. R., Milosavljević, M., Markovski, J., Lević, S., et al. (2017). Efficient As(V) removal by α -FeOOH and α -FeOOH/ α -MnO₂ embedded PEG-6-arm functionalized multiwall carbon nanotubes. *Chemical Engineering Research and Design*, 119, 75-86. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cherd.2017.01.010>
- Burke, V., Schneider, L., Greskowiak, J., Zerball-van Baar, P., Sperlich, A., Dünnbier, U., et al. (2018). Trace Organic Removal during River Bank Filtration for Two Types of Sediment. *Water*, 10(12), 1736.
- Carballa, M., Omil, F., & Lema, J. M. (2005). Removal of cosmetic ingredients and pharmaceuticals in sewage primary treatment. *Water Research*, 39(19), 4790-4796. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2005.09.018>
- Carlson, M. A., Heffernan, K. M., Ziesemer, C. C., & Snyder, E. G. (1994). Comparing two GACs for adsorption and biostabilization. *Journal - American Water Works Association*, 86(3), 91-102. doi:doi:10.1002/j.1551-8833.1994.tb06171.x
- Castronovo, S., Wick, A., Scheurer, M., Nödler, K., Schulz, M., & Ternes, T. A. (2017). Biodegradation of the artificial sweetener acesulfame in biological wastewater treatment and sandfilters. *Water Research*, 110, 342-353. doi:<https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.11.041>
- Çeçen, F., & Aktaş, Ö. (2011). *Activated Carbon for Water and Wastewater Treatment: Integration of Adsorption and Biological Treatment*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- CECIC. (1986). *Test Methods for Activated Carbon*
- Cheremisinoff, N. P. (2001). *Handbook of water and wastewater treatment technologies*: Butterworth-Heinemann.
- Chu, C., Lu, C., & Lee, C. (2005). Effects of inorganic nutrients on the regrowth of heterotrophic bacteria in drinking water distribution systems. *Journal of Environmental Management*, 74(3), 255-263. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2004.09.007>
- Clara, M., Kreuzinger, N., Strenn, B., Gans, O., & Kroiss, H. (2005). The solids retention time - a suitable design parameter to evaluate the capacity of wastewater treatment plants to remove micropollutants. *Water Research*, 39(1), 97-106. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2004.08.036>
- Clara, M., Strenn, B., Ausserleitner, M., & Kreuzinger, N. (2004). Comparison of the behaviour of selected micropollutants in a membrane bioreactor and a conventional wastewater treatment plant. *Water Science and Technology*, 50(5), 29-36. doi:10.2166/wst.2004.0305
- Cloirec, P. L., & Faur, C. (2006). Adsorption of organic compounds onto activated carbon — applications in water and air treatments. In T. J. Bandosz (Ed.), *Interface Science and Technology* (Vol. 7, pp. 375-419): Elsevier.
- Cornel, P. (1991). Abtrennung und Rückgewinnung von Stoffen durch Adsorption und Ionenaustausch. *Chemie Ingenieur Technik*, 63(10), 969-976. doi:10.1002/cite.330631003
- Correll, D. L. (1998). The Role of Phosphorus in the Eutrophication of Receiving Waters: A Review. *Journal of Environmental Quality*, 27(2), 261-266. doi:10.2134/jeq1998.00472425002700020004x
- Corwin, C. J., & Summers, R. S. (2010). Scaling Trace Organic Contaminant Adsorption Capacity by Granular Activated Carbon. *Environmental Science & Technology*, 44(14), 5403-5408. doi:10.1021/es9037462
- Corwin, C. J., & Summers, R. S. (2011). Adsorption and desorption of trace organic contaminants from granular activated carbon adsorbers after intermittent loading and throughout backwash cycles. *Water Research*, 45(2), 417-426. doi:<https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.08.039>
- Corwin, C. J., & Summers, R. S. (2012). Controlling trace organic contaminants with GAC adsorption. *Journal - American Water Works Association*, 104(1), E36-E47. doi:doi:10.5942/jawwa.2012.104.0004

- Crittenden, J. C., Berrigan, J. K., & Hand, D. W. (1986). Design of Rapid Small-Scale Adsorption Tests for a Constant Diffusivity. *Journal (Water Pollution Control Federation)*, 58(4), 312-319.
- Crittenden, J. C., Hand, D. W., Arora, H., & Lykins, B. W. (1987). Design Considerations for GAC Treatment of Organic Chemicals. *Journal (American Water Works Association)*, 79(1), 74-82.
- Crittenden, J. C., Reddy, P. S., Arora, H., Trynoski, J., Hand, D. W., Perram, D. L., et al. (1991). Predicting GAC Performance With Rapid Small-Scale Column Tests. *Journal (American Water Works Association)*, 83(1), 77-87.
- Crittenden, J. C., Trussell, R. R., Hand, D. W., Howe, K. J., & Tchobanoglous, G. (2012). *MWH's Water Treatment: Principles and Design* (Vol. Third Edition): John Wiley & Sons, Inc.
- Dąbrowski, A. (2001). Adsorption — from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, 93(1), 135-224. doi:[https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(00\)00082-8](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(00)00082-8)
- DC. (2006). *Anleitung Befüllung und Entleerung von Hydriffin-Aktivkohlefiltern*. Frankfurt.
- DC. (2016a). Kenndatenblatt Hydriffin AR 8x40. In. Frankfurt am Main: Donau Carbon.
- DC. (2016b). Kenndatenblatt Hydriffin CC 8x30 plus. In. Frankfurt am Main: Donau Carbon.
- deBarbadillo, C., Shellswell, G., Cyr, W., Edwards, B., Waite, R., Sabherwal, B., et al. (2010). Development of Full-scale Sizing Criteria from Tertiary Pilot Testing Results to Achieve Ultra-low Phosphorus Limits at Innisfil, Ontario. *Proceedings of the Water Environment Federation, 2010*, 976-997. doi:10.2175/193864710798158391
- Dekker, A., & Zijlstra, W. (2013). *Monitoring 1-Step Filter Hostermeer*. Utrecht, Niederlande
- Delgado, L. F., Charles, P., Glucina, K., & Morlay, C. (2012). The removal of endocrine disrupting compounds, pharmaceutically activated compounds and cyanobacterial toxins during drinking water preparation using activated carbon—A review. *Science of The Total Environment*, 435-436, 509-525. doi:<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.07.046>
- DIN-EN-ISO. (1994). Untersuchung und Bestimmung der Färbung. In *Wasserbeschaffenheit* (Vol. DIN EN ISO 7887). Berlin: Deutsches Institut für Normung e.V.
- DIN-EN-ISO. (1999). Bestimmung der aeroben biologischen Abbaubarkeit organischer Stoffe im wässrigen Medium - Statischer Test (Zahn-Wellens-Test). In *Wasserbeschaffenheit* (Vol. DIN EN ISO 9888). Berlin: Deutsches Institut für Normung e.V.
- DIN-EN-ISO. (2004). Bestimmung von Phosphor - Photometrisches Verfahren mittels Ammoniummolybdat. In *Wasserbeschaffenheit* (Vol. DIN EN ISO 6878). Berlin: Deutsches Institut für Normung e.V.
- DIN-EN-ISO. (2017). Anwendung der induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) – Teil 2: Bestimmung von ausgewählten Elementen einschließlich Uran-Isotope (ISO 17294-2:2016). In *Wasserbeschaffenheit* (Vol. DIN EN ISO 17294-2). Berlin: Deutsches Institut für Normung e.V.
- DIN-EN. (1997). Anleitungen zur Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) und des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC). In *Wasseranalytik* (Vol. DIN EN 1484). Berlin: Deutsches Institut für Normung e.V.
- DIN-EN. (1998). Bestimmung des Biochemischen Sauerstoffbedarfs nach n Tagen (BSBn) - Teil 1: Verdünnungs- und Impfverfahren nach Zugabe von Allylthioharnstoff. In *Wasserbeschaffenheit* (Vol. DIN EN 1899-1). Berlin: Deutsches Institut für Normung e.V.
- DIN-EN. (2003). Chemische Behandlung - Abwasserbehandlung durch Fällung/Flockung. In *Kläranlagen (Teil 13)* (Vol. DIN EN 12255-13). Berlin: Deutsches Institut für Normung e.V.
- DIN-EN. (2005a). Abwasserfiltration. In *Kläranlagen (Teil 16)* (Vol. DIN EN 12255-16). Berlin: Deutsches Institut für Normung e.V.
- DIN-EN. (2005b). Anorganische Filterhilfs- und Filtermaterialien - Prüfverfahren. In *Produkte zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch* (Vol. DIN EN 12902). Berlin: Deutsches Institut für Normung e.V.
- DIN-EN. (2009a). Granulierte Aktivkohle – Teil 1: Frische granulierte Aktivkohle. In *Produkte zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch* (Vol. DIN EN 12915-1). Berlin: Deutsches Institut für Normung e.V.
- DIN-EN. (2009b). Granulierte Aktivkohle – Teil 2: Reaktivierte granulierte Aktivkohle. In *Produkte zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch* (Vol. DIN EN 12915-2). Berlin: Deutsches Institut für Normung e.V.
- DIN-EN. (2009c). Pulver-Aktivkohle. In *Produkte zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch* (Vol. DIN EN 12903). Berlin: Deutsches Institut für Normung e.V.
- DIN. (1980). Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H) – Bestimmung des Chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) im Bereich über 15 mg/l (H 41). In *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung* (Vol. DIN 38409-41). Berlin: Deutsches Institut für Normung e.V.
- DIN. (1987). Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H) – Bestimmung der abfiltrierbaren Stoffe und des Glührückstandes (H 2). In *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung* (Vol. DIN 38409-2). Berlin: Deutsches Institut für Normung e.V.
- DIN. (2004). Desinfektion In *Kläranlagen (Teil 14)* (Vol. DIN EN 12255-14). Berlin: Deutsches Institut für Normung e.V.
- DIN. (2005). Physikalische und physikalischchemische Kenngrößen (Gruppe C) – Teil 3: Bestimmung der Absorption im Bereich der UV-Strahlung, Spektraler Absorptionskoeffizient (C 3). In *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung* (Vol. DIN 38404-3). Berlin: Deutsches Institut für Normung e.V.

- DIN. (2014). Bestimmung ausgewählter Pflanzenschutzmittelwirkstoffe und anderer organischer Stoffe in Wasser – Verfahren mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (HPLC-MS/MS bzw. -HRMS) nach Direktinjektion. In *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F)* (Vol. DIN 38407-36). Berlin: Deutsches Institut für Normung e.V.
- DIN. (2017). Bestimmung ausgewählter Arzneimittelwirkstoffe und weiterer organischer Stoffe in Wasser und Abwasser – Verfahren mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (HPLC-MS/MS oder -HRMS) nach Direktinjektion. In *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F)* (Vol. DIN 38407-47). Berlin: Deutsches Institut für Normung e.V.
- Dittrich, J., Gnirss, R., Peter-Fröhlich, A., & Sarfert, F. (1996). Microfiltration of municipal wastewater for disinfection and advanced phosphorus removal. *Water Science and Technology*, 34(9), 125-131. doi:10.2166/wst.1996.0192
- Dobrevski, I., & Zvezdova, L. (1989). Biological Regeneration of Activated Carbon. *Water Science and Technology*, 21(1), 141-143. doi:10.2166/wst.1989.0017
- DVGW. (1987). Flockung in der Wasseraufbereitung; Teil 1: Grundlagen. In (Vol. Merkblatt W 217): Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V. (DVGW).
- DVGW. (1998). Flockung in der Wasseraufbereitung; Teil 2: Flockungstestverfahren. In (Vol. Merkblatt W 218): Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V. (DVGW).
- DVGW. (2011). Entfernung organischer Stoffe bei der Trinkwasseraufbereitung durch Adsorption an Aktivkohle. In (Vol. Arbeitsblatt W 239 (A)). Bonn: Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V.
- DWA. (2008). *Anthropogene Spurenstoffe im Wasserkreislauf*. Hennef
- DWA. (2011). Chemisch-physikalische Verfahren zur Elimination von Phosphor aus Abwasser. In (Vol. DWA-A 202). Hennef: Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e. V.
- DWA. (2016). Bemessung von einstufigen Belebungsanlagen. In (Vol. DWA-A 131). Hennef: Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V.
- DWA. (2017). Anthropogene Spurenstoffe, Krankheitserreger und Antibiotikaresistenzen im Wasserkreislauf – Relevanz, Monitoring und Eliminierung –. In (Vol. DWA-Themen). Hennef: Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V.
- DWA. (2018). Prozessmessgeräte für Stickstoff, Phosphor und Kohlenstoff in Abwasserbehandlungsanlagen. In (Vol. DWA-M 269). Hennef: Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V.
- DWA. (2019a). Abwasserfiltration durch Raumfilter nach biologischer Reinigung. In (Vol. DWA-A 203). Hennef: Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e. V.
- DWA. (2019b). Aktivkohleeinsatz auf kommunalen Kläranlagen zur Spurenstoffentfernung – Verfahrensvarianten, Reinigungsleistung und betriebliche Aspekte –. In (Vol. DWA-Themen). Hennef: Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V.
- Ebie, K., Li, F., Azuma, Y., Yuasa, A., & Hagishita, T. (2001). Pore distribution effect of activated carbon in adsorbing organic micropollutants from natural water. *Water Research*, 35(1), 167-179. doi:[https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00257-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00257-8)
- El Gamal, M., Mousa, H. A., El-Naas, M. H., Zacharia, R., & Judd, S. (2018). Bio-regeneration of activated carbon: A comprehensive review. *Separation and Purification Technology*, 197, 345-359. doi:<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.01.015>
- EU. (2000). Richtlinie 2000/60/EG des europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik. In (Vol. Amtsblatt der Europäischen Union, pp. 1 - 72): Rat der Europäischen Union.
- EU. (2006a). Richtlinie 87/83/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 15. Februar 2006 über die Qualität der Badegewässer und deren Bewirtschaftung und zur Aufhebung der Richtlinie 76/160/EWG. In (Vol. Amtsblatt der Europäischen Union, pp. 37 - 51): Rat der Europäischen Union.
- EU. (2006b). Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 18. Dezember 2006 zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH), zur Schaffung einer Europäischen Chemikalienagentur, zur Änderung der Richtlinie 1999/45/EG und zur Aufhebung der Verordnung (EWG) Nr. 793/93 des Rates, der Verordnung (EG) Nr. 1488/94 der Kommission, der Richtlinie 76/769/EWG des Rates sowie der Richtlinien 91/155/EWG, 93/67/EWG, 93/105/EG und 2000/21/EG der Kommission. In (Vol. Amtsblatt der Europäischen Union, pp. 1-851): Europäische Kommission.
- Fahlenkamp, H., Nöthe, T., Nowotny, N., & Launer, M. (2008). *Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen (Phase 3)*. Dortmund
- Falås, P., Wick, A., Castronovo, S., Habermacher, J., Ternes, T. A., & Joss, A. (2016). Tracing the limits of organic micropollutant removal in biological wastewater treatment. *Water Research*, 95, 240-249. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2016.03.009>
- Fatoorehchi, E., West, S., Abbt-Braun, G., & Horn, H. (2018). The molecular weight distribution of dissolved organic carbon after application of different sludge disintegration techniques. *Separation and Purification Technology*, 194, 338-345. doi:<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.11.047>
- Fatta-Kassinos, D., Dionysiou, D. D., & Kümmeler, K. (2016). *Advanced Treatment Technologies for Urban Wastewater Reuse*. Schweiz: Springer International Publishing.

- Fernandez-Fontaina, E., Omil, F., Lema, J. M., & Carballa, M. (2012). Influence of nitrifying conditions on the biodegradation and sorption of emerging micropollutants. *Water Research*, 46(16), 5434-5444. doi:<https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.07.037>
- Fitzpatrick, C. S. B. (1998). Media properties and their effect on filter performance and backwashing. *Water Science and Technology*, 38(6), 105-111. doi:[https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(98\)00571-X](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(98)00571-X)
- Flemming, H.-C. (1991). Biofilme und Wassertechnologie - Teil 1: Entstehung, Aufbau, Zusammensetzung und Eigenschaften von Biofilmen. *gwf - Wasser | Abwasser*(4), 197-207.
- Flemming, H.-C., & Wingender, J. (2001). Relevance of microbial extracellular polymeric substances (EPSs) - Part I: Structural and ecological aspects. *Water Science and Technology*, 43(6), 1-8.
- Freihardt, J., Jekel, M., & Ruhl, A. S. (2017). Comparing test methods for granular activated carbon for organic micropollutant elimination. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(3), 2542-2551. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.05.002>
- Frimmel, F. H., & Abbt-Braun, G. (1999). Basic characterization of reference NOM from Central Europe — Similarities and differences. *Environment International*, 25(2), 191-207. doi:[https://doi.org/10.1016/S0160-4120\(98\)00116-0](https://doi.org/10.1016/S0160-4120(98)00116-0)
- Frimmel, F. H., & Abbt-Braun, G. (2011). 3.01 - Sum Parameters: Potential and Limitations. In P. Wilderer (Ed.), *Treatise on Water Science* (pp. 3-29). Oxford: Elsevier.
- Frimmel, F. H., & Müller, M. B. (2006). *Heil-Lasten - Arzneimittelrückstände in Gewässern*. Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- Fundneider, T., Alejo, L., Bitter, H., Mathuni, L., Döhler, C., Reusch, F., et al. (2019). Weitestgehende Phosphorentfernung und Synergieeffekte der Tuch- und Membranfiltration als nachgeschaltete Filtrationsverfahren in der Abwasserbehandlung. *gwf - Wasser | Abwasser*(07-08).
- Fundneider, T., Flick, K., Kraft, O., Härtel, L., & Lackner, S. (2018). Immissionsbasierte Maßnahmen in der Siedlungswasserwirtschaft für einen ganzheitlichen Gewässerschutz. *KW - Korrespondenz Wasserwirtschaft*, 11(8), 450 - 458.
- Fundneider, T., Herrling, M. P., Kahl, E. P., & Lackner, S. (2018). Identifying technical synergy effects for organic micro-pollutants removal. *Water Practice and Technology*, 13(2), 346-354. doi:10.2166/wpt.2018.041
- Fundneider, T., & Lackner, S. (2019). *Impact of EBCT on Loading and Operation Strategies of GAC Filters*. Präsentation auf der 11th Micropol & Ecotoxic Conference 2019, Seoul.
- Fundneider, T., Matthies, L., Breunig, A., & Lackner, S. (2019). Spurenstoffreduktion mittels granulierter Aktivkohle – Prozess- und Überwachungsparameter. *gwf - Wasser | Abwasser*(2), 73-85.
- Garrett, T. R., Bhakoo, M., & Zhang, Z. (2008). Bacterial adhesion and biofilms on surfaces. *Progress in Natural Science*, 18(9), 1049-1056. doi:<https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2008.04.001>
- Gibert, O., Lefèvre, B., Fernández, M., Bernat, X., Paraira, M., Calderer, M., et al. (2013). Characterising biofilm development on granular activated carbon used for drinking water production. *Water Research*, 47(3), 1101-1110. doi:<https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.11.026>
- Giebner, S., Ostermann, S., Straskraba, S., Oetken, M., Oehlmann, J., & Wagner, M. (2018). Effectivity of advanced wastewater treatment: reduction of in vitro endocrine activity and mutagenicity but not of in vivo reproductive toxicity. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(5), 3965-3976. doi:10.1007/s11356-016-7540-1
- Gnirss, R., & Dittrich, J. (2000). Microfiltration of Municipal Wastewater for Disinfection and Advanced Phosphorus Removal: Results from Trials with Different Small-Scale Pilot Plants. *Water Environment Research*, 72(5), 602-609.
- Göbel, A., McArdell, C. S., Joss, A., Siegrist, H., & Giger, W. (2007). Fate of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in different wastewater treatment technologies. *Science of The Total Environment*, 372(2), 361-371. doi:<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.07.039>
- Götz, C. W., Kase, R., & Hollender, J. (2011). *Beurteilungskonzept für organische Spurenstoffe aus kommunalem Abwasser*. Dübendorf
- Grabbe, U. (1998). *Untersuchungen zur weitergehenden Abwasserreinigung mit Hilfe textiler Filtermedien - Tuchfiltration und Mikrosiebung -*. (Dissertation), Leibniz-Universität Hannover, Hannover. (104)
- Grabbe, U. (2000). Untersuchungen zur weitergehenden Abwasserreinigung mit Hilfe textiler Filtermedien. *Korrespondenz Abwasser*, 12.
- Grabbe, U., & Seyfried, C. F. (2002). Analysis of filtration solids loading capacity using cloth media fabrics. *Proceedings of the Water Environment Federation*, 2002(10), 374-388. doi:10.2175/193864702784164802
- Grohmann, A. (1982). Einrichtungen zur Flockulation bei der Fällungsreinigung. In *Weitergehende Reinigung kommunaler Abwässer insbesondere zur Phosphatelimination* (pp. 175). Hürth: Hoechst AG.
- Gu, A. Z., Liu, L., Neethling, J. B., Stensel, H. D., & Murthy, S. (2011). Treatability and fate of various phosphorus fractions in different wastewater treatment processes. A. Z. Gu et al. Treatability and fate of various phosphorus fractions in different wastewater treatment processes. *Water Science and Technology*, 63(4), 804-810. doi:10.2166/wst.2011.312
- Gu, A. Z., Neethling, J. B., Benisch, M., Clark, D., Fisher, D., & Fredrickson, H. S. (2007). Advanced Phosphorus Removal from Membrane Filtrate and Filter Filtrate Using Packed Columns with Different Adsorptive Media. *Proceedings of the Water Environment Federation*, 2007(10), 7899-7914. doi:10.2175/193864707787168468

- Haberkamp, J. (2008). *Organisches Membranfouling bei der Ultrafiltration kommunaler Kläranlagenabläufe: Ursachen, Mechanismen und Maßnahmen zur Verringerung*. (Dissertation), Technische Universität Berlin, Berlin.
- Haberkamp, J., Ruhl, A. S., Ernst, M., & Jekel, M. (2007). Impact of coagulation and adsorption on DOC fractions of secondary effluent and resulting fouling behaviour in ultrafiltration. *Water Research*, 41(17), 3794-3802. doi:<https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.05.029>
- Hahn, H. H. (1982). Voraussetzungen für einen guten Wirkungsgrad der Fällungsreinigung. In *Weitergehende Reinigung kommunaler Abwässer insbesondere zur Phosphatelimination* (pp. 20-33). Hürth: Hoechst AG.
- Hartigan, J. A., & Wong, M. A. (1979). Algorithm AS 136: A K-Means Clustering Algorithm. *Journal of the Royal Statistical Society. Series C (Applied Statistics)*, 28(1), 100-108. doi:10.2307/2346830
- Hartmann, N. B., Hüffer, T., Thompson, R. C., Hassellöv, M., Verschoor, A., Daugaard, A. E., et al. (2019). Are We Speaking the Same Language? Recommendations for a Definition and Categorization Framework for Plastic Debris. *Environmental Science & Technology*, 53(3), 1039-1047. doi:10.1021/acs.est.8b05297
- Hatt, J. W., Germain, E., & Judd, S. J. (2013). Granular activated carbon for removal of organic matter and turbidity from secondary wastewater. *Water Science and Technology*, 67(4), 846-853. doi:10.2166/wst.2012.644
- Hellauer, K., Mergel, D., Ruhl, A., Filter, J., Hübner, U., Jekel, M., et al. (2017). Advancing sequential managed aquifer recharge technology (SMART) using different intermediate oxidation processes. *Water*, 9(3), 221.
- Hembach, N., Schmid, F., Alexander, J., Hiller, C., Rogall, E. T., & Schwartz, T. (2017). Occurrence of the mcr-1 Colistin Resistance Gene and other Clinically Relevant Antibiotic Resistance Genes in Microbial Populations at Different Municipal Wastewater Treatment Plants in Germany. *Frontiers in Microbiology*, 8, 1282. doi:10.3389/fmicb.2017.01282
- Henning, N., Kunkel, U., Wick, A., & Ternes, T. A. (2018). Biotransformation of gabapentin in surface water matrices under different redox conditions and the occurrence of one major TP in the aquatic environment. *Water Research*, 137, 290-300. doi:<https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.01.027>
- Hermes, N., Jewell, K. S., Wick, A., & Ternes, T. A. (2018). Quantification of more than 150 micropollutants including transformation products in aqueous samples by liquid chromatography-tandem mass spectrometry using scheduled multiple reaction monitoring. *Journal of Chromatography A*, 1531, 64-73. doi:<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2017.11.020>
- Hernandez, A., Böhlér, M., Fleiner, J., Bitterwolf, S., McArdell, C. S., Siegrist, H., et al. (2020). *Elimination von Spurenstoffen durch granulierten Aktivkohle (GAK) Filtration: Grosstechnische Untersuchungen auf der ARA Bülach-Furt*. Dübendorf
- Herzberg, M., Dosoretz, C. G., & Green, M. (2005). Increased biofilm activity in BGAC reactors. *AIChE Journal*, 51(3), 1042-1047. doi:10.1002/aic.10367
- Hillenbrand, T., Tettenborn, F., Fuchs, S., Tshovski, S., Metzger, S., Tjoeng, I., et al. (2016). *Maßnahmen zur Verminderung des Eintrages von Mikroschadstoffen in die Gewässer - Phase 2*. Dessau-Roßlau
- Hillenbrand, T., Tettenborn, F., Menger-Krug, E., Fuchs, S., Tshovski, S., Metzger, S., et al. (2014). Kombination quellenorientierter und nachgeschalteter Maßnahmen zur Emissionsminderung von Mikroschadstoffen aus dem urbanen Bereich. *Korrespondenz Abwasser, Abfall*, 61(11), 1019-1028.
- Hiller, C. X., Hübner, U., Fajnorova, S., Schwartz, T., & Drewes, J. E. (2019). Antibiotic microbial resistance (AMR) removal efficiencies by conventional and advanced wastewater treatment processes: A review. *Science of The Total Environment*, 685, 596-608. doi:<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.05.315>
- HMUELV. (2018). *Spurenstoffstrategie Hessisches Ried*. Wiesbaden
- Hobby, R. (1995). *Entfernung organischer Störstoffe im Spurenbereich mit pulverförmiger Aktivkohle*. (Dissertation), Gerhard-Mercator-Universität-Gesamthochschule Duisburg, Duisburg.
- Holleman, A. F., & Wiberg, N. (2007). *Lehrbuch der Anorganischen Chemie* (Vol. 102., stark umgearbeitete und verbesserte Auflage). Berlin: Walter de Gruyter.
- Hook, G., & Ott, R. (2001). The Ultimate Challenge for Technology: 0.02 mg/L Effluent Total Phosphorus. *Proceedings of the Water Environment Federation*, 2001, 113-132. doi:10.2175/193864701790864755
- Hubele, K. (1985). *Adsorption und biologischer Abbau von Huminstoffen in Aktivkohlefiltern*. (Dissertation), Universität Karlsruhe (TH), Karlsruhe. abgerufen von <http://resolver.hebis.de/retro/d4060298>
- Huber, M. M., Göbel, A., Joss, A., Hermann, N., Löffler, D., McArdell, C. S., et al. (2005). Oxidation of Pharmaceuticals during Ozonation of Municipal Wastewater Effluents: A Pilot Study. *Environmental Science & Technology*, 39(11), 4290-4299. doi:10.1021/es048396s
- Huber, S. A., Balz, A., & Abert, M. (2011). New method for urea analysis in surface and tap waters with LC-OCD-OND (liquid chromatography-organic carbon detection-organic nitrogen detection). *Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua*, 60(3), 159-166. doi:10.2166/aqua.2011.016b
- Huber, S. A., Balz, A., Abert, M., & Pronk, W. (2011). Characterisation of aquatic humic and non-humic matter with size-exclusion chromatography – organic carbon detection – organic nitrogen detection (LC-OCD-OND). *Water Research*, 45(2), 879-885. doi:<https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.09.023>
- Huber, S. A., & Frimmel, F. H. (1991). Flow injection analysis for organic and inorganic carbon in the low-ppb range. *Analytical Chemistry*, 63(19), 2122-2130. doi:10.1021/ac00019a011

- Huber, S. A., & Frimmel, F. H. (1994). Direct Gel Chromatographic Characterization and Quantification of Marine Dissolved Organic Carbon Using High-Sensitivity DOC Detection. *Environmental Science & Technology*, 28(6), 1194-1197. doi:10.1021/es00055a035
- Huck, P. M., & Sozan'ski, M. M. (2008). Biological filtration for membrane pre-treatment and other applications: towards the development of a practically-oriented performance parameter. *Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua*, 57(4), 203-224. doi:10.2166/aqua.2008.010
- Jacob, M., Guigui, C., Cabassud, C., Darras, H., Lavison, G., & Moulin, L. (2010). Performances of RO and NF processes for wastewater reuse: Tertiary treatment after a conventional activated sludge or a membrane bioreactor. *Desalination*, 250(2), 833-839. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2008.11.052>
- JC. (2014). *RECOMMENDATIONS FOR GRANULAR ACTIVATED CARBON FILTERS BACKWASHING DURING OPERATION (Drinking water treatment plants)*. Frankfurt.
- JC. (2016a). Technisches Datenblatt AquaSorb 5000. In: Kalmar, Sweden: Jacobi The Carbon Company.
- JC. (2016b). Technisches Datenblatt AquaSorb 6300. In: Kalmar, Sweden: Jacobi The Carbon Company.
- Jekel, M., Altmann, J., Ruhl, A. S., A., S., Schaller, J., Gnirß, R., et al. (2016). *Integration der Spurenstoffentfernung in Technologieansätze der 4. Reinigungsstufe bei Klärwerken*. Berlin
- Jekel, M., Bauer, N., Böckelmann, U., Dünnebier, U., Eckhardt, A., Gnirß, R., et al. (2016). *Anthropogene Spurenstoffe und Krankheitserreger im urbanen Wasserkreislauf - Bewertung, Barrieren und Risikokommunikation (ASKURIS)*. Berlin
- Jekel, M., & Czekalla, C. (2017). *Wasseraufbereitung - Grundlagen und Verfahren (Vol. 2. Auflage)*. München: DIV Deutscher Industrieverlag GmbH.
- Jekel, M., & Dott, W. (2013). *Leitfaden - Polare organische Spurenstoffe als Indikatoren im anthropogen beeinflussten Wasserkreislauf - Ergebnisse des Querschnittsthemas „Indikatorsubstanzen“*. Frankfurt am Main
- Jekel, M., Dott, W., Bergmann, A., Dünnebier, U., Gnirß, R., Haist-Gulde, B., et al. (2015). Selection of organic process and source indicator substances for the anthropogenically influenced water cycle. *Chemosphere*, 125, 155-167. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.12.025>
- Jekel, M., & Gimbel, R. (2016). Water, 4. Treatment by Flocculation and Filtration. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Jekel, M., & Reemtsma, T. (2006). *Organic pollutants in the water cycle - Properties, Occurrence, Analysis and Environmental Relevance of Polar Compounds*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Jin, P., Jin, X., Wang, X., Feng, Y., & Wang, X. C. (2013). Biological Activated Carbon Treatment Process for Advanced Water and Wastewater Treatment. In M. D. Matovic (Ed.), *Biomass Now - Cultivation and Utilization*. Open access peer-reviewed Edited Volume.
- Johannsen, K., Assenmacher, M., Kleiser, M., Abbt-Braun, G., & Sontheimer, H. (1993). Einfluß der Molekülgröße auf die Adsorbierbarkeit von Huminstoffen. *Vom Wasser*, 81, 185-196.
- Johnson, B. R., Spani, C., Mengelkoch, M., & Baur, R. (2005). THE REALITY OF ATTAINING PLANT EFFLUENT PHOSPHORUS LIMITS OF LESS THAN 0.07 MG P/L. *Proceedings of the Water Environment Federation*, 2005(9), 6112-6124. doi:10.2175/193864705783815348
- Joss, A., Andersen, H., Ternes, T., Richle, P. R., & Siegrist, H. (2004). Removal of Estrogens in Municipal Wastewater Treatment under Aerobic and Anaerobic Conditions: Consequences for Plant Optimization. *Environmental Science & Technology*, 38(11), 3047-3055. doi:10.1021/es0351488
- Joss, A., Keller, E., Alder, A. C., Göbel, A., McArdell, C. S., Ternes, T., et al. (2005). Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment. *Water Research*, 39(14), 3139-3152. doi:<https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.05.031>
- Joss, A., Siegrist, H., & Ternes, T. A. (2008). Are we about to upgrade wastewater treatment for removing organic micropollutants? *Water Science and Technology*, 57(2), 251-255. doi:10.2166/wst.2008.825
- Joss, A., Zabczynski, S., Göbel, A., Hoffmann, B., Löffler, D., McArdell, C. S., et al. (2006). Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: Proposing a classification scheme. *Water Research*, 40(8), 1686-1696. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2006.02.014>
- Jüntgen, H. (1976). Grundlagen der Adsorption. *Staub, Reinhalt. LuftStaub Reinhaltung der Luft*, 36(7), 281-288.
- Kårelid, V., Larsson, G., & Björleinius, B. (2017). Pilot-scale removal of pharmaceuticals in municipal wastewater: Comparison of granular and powdered activated carbon treatment at three wastewater treatment plants. *Journal of Environmental Management*, 193, 491-502. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.02.042>
- Kassambara, A., & Mundt, F. (2019). Extract and Visualize the Results of Multivariate Data Analyses. In (Vol. 1.0.6).
- Kazner, C., Lehnberg, K., Kovalova, L., Wintgens, T., Melin, T., Hollender, J., et al. (2008). Removal of endocrine disruptors and cytostatics from effluent by nanofiltration in combination with adsorption on powdered activated carbon. *Water Science and Technology*, 58(8), 1699-1706. doi:10.2166/wst.2008.542
- Kazner, C., Meier, J., Wintgens, T., & Melin, T. (2009). Capillary nanofiltration coupled with powdered activated carbon adsorption for high quality water reuse. *Water Science and Technology*, 60(1), 251-259. doi:10.2166/wst.2009.350
- Kazner, C., Wintgens, T., & Dillon, P. (2012). Water Reclamation Technologies for Safe Managed Aquifer Recharge. *Water Intelligence Online*, 11. doi:10.2166/9781780400648
- Klimenko, N., Smolin, S., Grechanyk, S., Kofanov, V., Nevynna, L., & Samoylenko, L. (2003). Bioregeneration of activated carbons by bacterial degraders after adsorption of surfactants from aqueous solutions. *Colloids and*

- Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 230(1), 141-158.
doi:<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2003.09.021>
- Knappe, D. R. U., Matsui, Y., Snoeyink, V. L., Roche, P., Prados, M. J., & Bourbigot, M.-M. (1998). Predicting the Capacity of Powdered Activated Carbon for Trace Organic Compounds in Natural Waters. *Environmental Science & Technology*, 32(11), 1694-1698. doi:10.1021/es970833y
- Knezev, A. (2015). *Microbial activity in granular activated carbon filters in drinking water treatment*. (Dissertation), Wageningen University, Wageningen
- Knopp, G. (2017). *Ozonung von biologisch behandeltem Abwasser – Elimination von Mikroverunreinigungen und Transformationsprodukten durch nachgeschaltete und integrierte Behandlungsverfahren*. (Dissertation), Technische Universität Darmstadt, Darmstadt.
- Knopp, G., & Cornel, P. (2015). *Charakterisierung, Kommunikation und Minimierung von Risiken durch neue Schadstoffe und Krankheitserreger im Wasserkreislauf, Verbundprojekt: TransRisk, Teilprojekt 4*. Darmstadt, Deutschland
- Knopp, G., Prasse, C., Ternes, T. A., & Cornel, P. (2016). Elimination of micropollutants and transformation products from a wastewater treatment plant effluent through pilot scale ozonation followed by various activated carbon and biological filters. *Water Research*, 100, 580-592.
doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2016.04.069>
- Knopp, G., Yang, F., & Cornel, P. (2013). *Untersuchungen zur weitergehenden Entfernung von Spurenstoffen auf der Kläranlage des Abwasserverbandes Langen/Egelsbach/Erzhausen*. Darmstadt
- Knopp, G., Yang, F., & Cornel, P. (2016). Elimination von Mikroverunreinigungen aus biologisch gereinigtem Kommunalabwasser mittels kombinierter Membran- und Aktivkohleadsorptionsverfahren. *GWF Wasser Abwasser*, 1 | 2016, Jahrgang 157, 46 - 57.
- Kolisch, G., Taudien, Y., Bornemann, C., Hachenberg, M., Alt, K., Böhm, F., et al. (2017). Technische Erprobung des Aktivkohleeinsatzes zur Elimination von Spurenstoffen in Verbindung mit vorhandenen Filteranlagen – Filter AK+ – Teil 1: Ergebnisse. *Korrespondenz Abwasser, Abfall*, 64(4), 303-309.
- KOMS-BW. (2018). *Handlungsempfehlungen für die Vergleichskontrolle und den Betrieb von Verfahrenstechniken zur gezielten Spurenstoffelimination*. Stuttgart
- KOMS-NRW. (2016). *Anleitung zur Planung und Dimensionierung von Anlagen zur Mikroschadstoffelimination*. Köln
- Koppe, P., & Stozek, A. (1999). *Kommunales Abwasser: seine Inhaltsstoffe nach Herkunft, Zusammensetzung und Reaktionen im Reinigungsprozeß einschließlich Klärschlämme* (4. Auflage ed.). Essen: Vulkan-Verl.
- Korotta-Gamage, S. M., & Sathasivan, A. (2017). A review: Potential and challenges of biologically activated carbon to remove natural organic matter in drinking water purification process. *Chemosphere*, 167(Supplement C), 120-138. doi:<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.09.097>
- Kovalova, L., Knappe, D. R. U., Lehnberg, K., Kazner, C., & Hollender, J. (2013). Removal of highly polar micropollutants from wastewater by powdered activated carbon. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(6), 3607-3615. doi:10.1007/s11356-012-1432-9
- Kreuzinger, N., Clara, M., Strenn, B., & Kroiss, H. (2004). Relevance of the sludge retention time (SRT) as design criteria for wastewater treatment plants for the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals from wastewater. *Water Science and Technology*, 50(5), 149-156. doi:10.2166/wst.2004.0322
- Krückels, W., Weyl, R., & Buchholz, H. (1976). *Untersuchung der Adsorption organischer Reststoffe an Aktivkohlen unter den Bedingungen der weitergehenden Abwasserreinigung. Schlussbericht über das Teilprojekt 4 des Sonderforschungsbereiches 82* (Vol. 58). München: Kommissionsverlag Oldenbourg.
- Kuhn, M., Wing, J., Weston, S., Williams, A., Keefer, C., Engelhardt, A., et al. (2019). Classification and Regression Training. In (Vol. 6.0-84).
- Kümmerer, K. (2004). *Pharmaceuticals in the Environment: Sources, Fate, Effects and Risks*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- Laabs, C., Amy, G., Jekel, M., & Buisson, H. (2003). Fouling of low-pressure (MF and UF) membranes by wastewater effluent organic matter (EfOM): characterization of EfOM foulants in relation to membrane properties. *Water Science and Technology: Water Supply*, 3(5-6), 229-235. doi:10.2166/ws.2003.0172
- Lapidou, C. S., & Rittmann, B. E. (2002). A unified theory for extracellular polymeric substances, soluble microbial products, and active and inert biomass. *Water Research*, 36(11), 2711-2720.
doi:[https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00413-4](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00413-4)
- Lauderdale, C., Chadik, P., Kirisits, M. J., & Brown, J. (2012). Engineered biofiltration: Enhanced biofilter performance through nutrient and peroxide addition. *Journal - American Water Works Association*, 104(5), E298-E309. doi:10.5942/jawwa.2012.104.0073
- Launay, M., & Dittmer, U. (2018). Bilanzierung der Spurenstoffeinträge aus Mischwasserentlastungen und Kläranlagen. *gwf - Wasser|Abwasser*, 17–20.
- Launay, M., Dittmer, U., Besier, H., Haas, U., Maier, M., & Amend, R. (2017). *Regenbedingte Emissionen organischer Spurenstoffe aus Mischsystemen*. Präsentation auf der Spurenstoffe im Regen- und Mischwasserabfluss, Stuttgart.
- Launay, M. A., Dittmer, U., & Steinmetz, H. (2016). Organic micropollutants discharged by combined sewer overflows – Characterisation of pollutant sources and stormwater-related processes. *Water Research*, 104(Supplement C), 82-92. doi:<https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.07.068>

- Lazarova, V., & Manem, J. (1995). Biofilm characterization and activity analysis in water and wastewater treatment. *Water Research*, 29(10), 2227-2245. doi:[https://doi.org/10.1016/0043-1354\(95\)00054-O](https://doi.org/10.1016/0043-1354(95)00054-O)
- LeChevallier, M. W., Cawthon, C. D., & Lee, R. G. (1988). Inactivation of biofilm bacteria. *Applied and Environmental Microbiology*, 54(10), 2492-2499.
- Letterman, R. D. (1999). *Water quality and treatment: A handbook of community water supplies* (R. D. Lettermann Ed. Vol. Fifth Edition): McGRAW-HILL, INC.
- Li, B., & Brett, M. T. (2015). The relationship between operational and bioavailable phosphorus fractions in effluents from advanced nutrient removal systems. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 12(10), 3317-3328. doi:10.1007/s13762-015-0760-y
- Li, C.-C., Wang, Y.-J., Dang, F., & Zhou, D.-M. (2016). Mechanistic understanding of reduced AgNP phytotoxicity induced by extracellular polymeric substances. *Journal of Hazardous Materials*, 308, 21-28. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.01.036>
- Li, Q., Snoeyink, V. L., Mariñas, B. J., & Campos, C. (2003). Pore blockage effect of NOM on atrazine adsorption kinetics of PAC: the roles of PAC pore size distribution and NOM molecular weight. *Water Research*, 37(20), 4863-4872. doi:<https://doi.org/10.1016/j.watres.2003.08.018>
- Liao, X., Chen, C., Zhang, J., Dai, Y., Zhang, X., & Xie, S. (2015). Operational performance, biomass and microbial community structure: impacts of backwashing on drinking water biofilter. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(1), 546-554. doi:10.1007/s11356-014-3393-7
- Liaw, A., & Wiener, M. (2002). Classification and regression by randomForest. *R news*, 2(3), 18-22.
- Lin, H., Binder, D. J., & Johnson, L. W. (2008). Effect of Particle Removal by OptiFiber® PA-13 Nylon Pile Media on Particle Size Distribution and Correlation between Turbidity and Total Suspended Solids. *Proceedings of the Water Environment Federation*, 2008(14), 2608-2618. doi:10.2175/193864708788734034
- Liu, L., Tindall, J. A., Friedel, M. J., & Zhang, W. (2007). Biodegradation of Organic Chemicals in Soil/Water Microcosms System: Model Development. *Water, Air, and Soil Pollution*, 178(1), 131-143. doi:10.1007/s11270-006-9185-z
- Liu, X., Huck, P. M., & Slawson, R. M. (2001). Factors affecting drinking water biofiltration. *American Water Works Association. Journal*, 93(12), 16.
- Löwenberg, J., & Wintgens, T. (2017). PAC/UF processes: Current application, potentials, bottlenecks and fundamentals: A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 47(19), 1783-1835. doi:10.1080/10643389.2017.1382260
- Löwenberg, J., Zenker, A., Baggenstos, M., Koch, G., Kazner, C., & Wintgens, T. (2014). Comparison of two PAC/UF processes for the removal of micropollutants from wastewater treatment plant effluent: Process performance and removal efficiency. *Water Research*, 56, 26-36. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2014.02.038>
- Löwenberg, J., Zenker, A., Krahnstöver, T., Böhler, M., Baggenstos, M., Koch, G., et al. (2016). Upgrade of deep bed filtration with activated carbon dosage for compact micropollutant removal from wastewater in technical scale. *Water Research*, 94, 246-256. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2016.02.033>
- Loy, H. (1993). Erfahrungen aus dem Versuchsbetrieb einer Tuchfilteranlage zur Abwasserfiltration. *GWF Wasser Abwasser*, 134(5), 269-274.
- Maher, C., Neethling, J. B., Murthy, S., & Pagilla, K. (2015). Kinetics and capacities of phosphorus sorption to tertiary stage wastewater alum solids, and process implications for achieving low-level phosphorus effluents. *Water Research*, 85, 226-234. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2015.08.025>
- Mailler, R., Gasperi, J., Coquet, Y., Derome, C., Buleté, A., Vulliet, E., et al. (2016). Removal of emerging micropollutants from wastewater by activated carbon adsorption: Experimental study of different activated carbons and factors influencing the adsorption of micropollutants in wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(1), 1102-1109. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2016.01.018>
- Mangun, C. L., Benak, K. R., Economy, J., & Foster, K. L. (2001). Surface chemistry, pore sizes and adsorption properties of activated carbon fibers and precursors treated with ammonia. *Carbon*, 39(12), 1809-1820. doi:[https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00319-5](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00319-5)
- McArdell, C. S., Böhler, M., Hernandez, A., Oltramare, C., & Siegrist, H. (2020). *Pilotversuche zur erweiterten Abwasserbehandlung mit granulierter Aktivkohle (GAK) und kombiniert mit Teilozonung (O3/GAK) auf der ARA Glarnerland (AVG)*. Dübendorf
- McNaught, A. D., & Wilkinson, A. (1997). *Compendium of chemical terminology* (Second Edition ed. Vol. 1669): Blackwell Science Oxford.
- Meda, A. (2014). *Einsatz von Biofiltern für die Wasser- und Nährstoffwiederverwendung und für die weitergehende Abwasserreinigung zur Spurenstoffentfernung*. (Dissertation), Technische Universität Darmstadt, Darmstadt. (217)
- Meinel, F., Ruhl, A. S., Sperlich, A., Zietzschmann, F., & Jekel, M. (2014). Pilot-Scale Investigation of Micropollutant Removal with Granular and Powdered Activated Carbon. *Water, Air, & Soil Pollution*, 226(1), 1-10. doi:10.1007/s11270-014-2260-y
- Meinel, F., Zietzschmann, F., Ruhl, A. S., Sperlich, A., & Jekel, M. (2016). The benefits of powdered activated carbon recirculation for micropollutant removal in advanced wastewater treatment. *Water Research*, 91, 97-103. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2016.01.009>

- Melin, T., & Rautenbach, R. (2007). *Membranverfahren: Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung* (Vol. 3., aktualisierte und erweiterte Auflage). Berlin: Springer-Verlag.
- Menéndez-Díaz, J. A., & Martín-Gullón, I. (2006). Types of carbon adsorbents and their production. In T. J. Bandoz (Ed.), *Interface Science and Technology* (Vol. 7, pp. 1-47): Elsevier.
- Menkveld, H. W. H., Neef, R., Scherrenberg, S. M., Zijlstra, W., Postma, P., Te Kloeze, A. M., et al. (2009). *1-Step Filter als Effluentpolishingstechnik*. Utrecht, Niederlande
- Merkel, W., Nahrstedt, A., Alt, K., & Schlösser, F. (2015). *Großtechnische Versuche zur Elimination von Spurenstoffen auf der Kläranlage Harsewinkel - Einsatz granulierter Aktivkohle*. Harsewinkel, Deutschland
- Metzger, S. (2010). *Einsatz von Pulveraktivkohle zur weitergehenden Reinigung von kommunalem Abwasser*. (Dissertation), Technische Universität Berlin, Berlin. (D83)
- Metzger, S., & Rößler, A. (2014). *Spurenstoffelimination in Kläranlagen - Erfahrungen aus Baden-Württemberg*. Präsentation auf der 47. Essner Tagung für Wasser- und Abfallwirtschaft - "Ist unsere Wasserwirtschaft zukunftsfähig", Essen.
- Metzger, S., Rößler, A., & Kapp, H. (2012). *Erweiterung des Klärwerks Mannheim um eine Adsorptionsstufe zur Verbesserung der Abwasserreinigung*. Biberach
- Miehe, U. (2010). *Wirksamkeit technischer Barrieren zur Entfernung von anthropogenen Spurenstoffen - Kläranlagen und Raumfilter* -. (Dissertation), Technische Universität Berlin, Berlin. (D83)
- Mousel, D., Krebber, K. N., K., P. R., & Pinnekamp, J. (2015). *Energieverbrauch der Spurenstoffelimination auf kommunalen Kläranlagen*. Präsentation auf der 48. Essener Tagung für Wasser- und Abfallwirtschaft, GEWÄSSER - WASSER - ABWASSER, Aachen.
- Mousel, D., Palmowski, L., & Pinnekamp, J. (2017). Energy demand for elimination of organic micropollutants in municipal wastewater treatment plants. *Science of The Total Environment*, 575, 1139-1149. doi:<http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.09.197>
- MUKE-BW. (2018) Arbeitspapier - Spurenstoffelimination auf kommunalen Kläranlagen in Baden-Württemberg. In: Baden-Württemberg: Ministerium für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft.
- Murphy, J., & Riley, J. P. (1962). A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Analytica Chimica Acta*, 27, 31-36. doi:[https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)88444-5](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)88444-5)
- Myers, D. (1999). *Surfaces, interfaces, and colloids: principles and applications* (Vol. Second Edition): Wiley-VCH.
- Nahrstedt, A., Alt, K., Fritzsche, J., Sürder, T., Burbaum, H., & Klak, A. (2011). *CSB- und Spurenstoffadsorption am Aktivkohlefestbett*
- Nahrstedt, A., Burbaum, H., Mauer, C., Alt, K., Sürder, T., & Fritzsche, J. (2014). Einsatz granulierter Aktivkohle auf dem Verbandsklärwerk „Obere Lutter“. *Korrespondenz Abwasser, Abfall*, 61(5), 408-426.
- Nahrstedt, A., Rohn, A., Alt, K., Wu, X., Schlösser, F., & Schröder, K.-H. (2017). Mikroschadstoffelimination mittels granulierter Aktivkohle im Ablauf der Kläranlage Gütersloh-Putzhagen. *Korrespondenz Abwasser, Abfall*, 64(9), 790-801.
- Namkung, E., & Rittmann, B. E. (1987). Removal of Taste- and Odor-Causing Compounds by Biofilms Grown on Humic Substances. *Journal - American Water Works Association*, 79(7), 107-112. doi:10.1002/j.1551-8833.1987.tb02880.x
- Neethling, J. B., Benisch, M., Clark, D., Fisher, D., & Gu, A. Z. (2007). Phosphorus Speciation Provides Direction to Produce 10 µg/L. *Proceedings of the Water Environment Federation*, 2007(17), 1607-1624. doi:10.2175/193864707788116130
- Neethling, J. B., Smith, S., Eleuterio, L., & Bingham, A. (2016). *Low P concentration measurements*. Präsentation auf der WEF/IWA Nutrient Removal and Recovery 2016, Denver, Colorado, United States of America.
- Newcombe, G., Drikas, M., & Hayes, R. (1997). Influence of characterised natural organic material on activated carbon adsorption: II. Effect on pore volume distribution and adsorption of 2-methylisoborneol. *Water Research*, 31(5), 1065-1073. doi:[https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(96\)00325-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(96)00325-9)
- Nowack, B. (1998). The behavior of phosphonates in wastewater treatment plants of Switzerland. *Water Research*, 32(4), 1271-1279. doi:[https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(97\)00338-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(97)00338-2)
- Nowotny, N. (2008). *Zur Bestimmung und Berechnung des Adsorptionsverhaltens von Spurenstoffen an Aktivkohle in biologisch gereinigten Abwässern*. (Dissertation), Technische Universität Dortmund, Dortmund. (290)
- Nyhuis, G. (1990). Suspensaentnahme mittels Tuchfiltration. *Korrespondenz Abwasser*, 37(10), 1268-1272.
- Obrecht, J., Thomann, M., Stoll, J.-M., Frank, K., Sobaszkievicz, M., Boller, M., et al. (2015). PAK-Dosierung ins Belebungsverfahren - Alternative zur nachgeschalteten Pulveraktivkohleadsorption. *Aqua & Gas*(2), 20-32.
- Oehlmann, J., Oetken, M., & Schulte-Oehlmann, U. (2019). *Abwasserbehandlung für den Gewässerschutz aus Sicht der Ökotoxikologie*. Präsentation auf der 90. Darmstädter Seminar - Trends und Herausforderungen der weitergehenden Abwasserbehandlung, Darmstadt.
- Oehlmann, J., Schulte-Oehlmann, U., Prasse, C., & Ternes, T. A. (2014). The Challenge: Chemical and ecotoxicological characterization of wastewater treatment plant effluent, In Response: What are the challenges and prospects? An academic perspective, *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 33, pp. 2408-2410.
- OGewV. (2016). Verordnung zum Schutz von Oberflächengewässern vom 20. Juni 2016. In *Bundesgesetzblatt Jahrgang 2016 Teil I Nr. 28, ausgegeben zu Bonn am 23. Juni 2016* (pp. 1373 - 1443). Bonn: Bundesanzeiger Verlag.

- ÖkoTox. (2019, 21.12.2019). Qualitätskriterienvorschläge Oekotoxzentrum. abgerufen von <http://www.oekotoxzentrum.ch/expertenservice/qualitaetskriterien/qualitaetskriterienvorschlaege-oekotoxzentrum/>
- Onesios, K. M., Yu, J. T., & Bouwer, E. J. (2009). Biodegradation and removal of pharmaceuticals and personal care products in treatment systems: a review. *Biodegradation*, 20(4), 441-466. doi:10.1007/s10532-008-9237-8
- Ort, C., Lawrence, M. G., Reungoat, J., & Mueller, J. F. (2010). Sampling for PPCPs in Wastewater Systems: Comparison of Different Sampling Modes and Optimization Strategies. *Environmental Science & Technology*, 44(16), 6289-6296. doi:10.1021/es100778d
- Paar, H., Benecke, J., Ernst, M., & Jekel, M. (2011). Pre-coagulation and ultrafiltration of effluent impaired surface water for phosphorus removal and fouling control. *Water Science and Technology: Water Supply*, 11(2), 211-218. doi:10.2166/ws.2011.037
- Patni, A. G., Ludlow, D. K., & Adams, C. D. (2008). Characteristics of Ground Granular Activated Carbon for Rapid Small-Scale Column Tests. *Journal of Environmental Engineering*, 134(3), 216-221. doi:10.1061/(ASCE)0733-9372(2008)134:3(216)
- Perrotti, A. E., & Rodman, C. A. (1974). Factors involved with biological regeneration of activated carbon. *Am. Inst. Chem. Eng. Symp. Ser.*, 70, 316-325.
- Piai, L., Dykstra, J. E., Adishakti, M. G., Blokland, M., Langenhoff, A. A. M., & van der Wal, A. (2019). Diffusion of hydrophilic organic micropollutants in granular activated carbon with different pore sizes. *Water Research*, 162, 518-527. doi:<https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.06.012>
- Pinnekamp, J., Letzel, M., & Palmowski, L. (2015). *Begriffe und Definitionen zu ausgewählten Technologien zur Elimination von Spurenstoffen und Krankheitserregern aus Abwasser*. Frankfurt am Main
- Piron, J. P. H., Kriuit, J., Segers, J. G., & Can Betuw, W. (2007). *Effluentnabehandeling op de RWZI Maasbommel*. Utrecht, Nederlande
- Pöpel, H. J., Schmidt-Bregas, M., & Wagner, M. (1988a). Aktivkohleanwendung in der Abwasserreinigung - Teil I. *Korrespondenz Abwasser, Abfall*, 88(3), 247-255.
- Pöpel, H. J., Schmidt-Bregas, M., & Wagner, M. (1988b). Aktivkohleanwendung in der Abwasserreinigung - Teil II. *Korrespondenz Abwasser, Abfall*, 88(3), 377-379.
- Pramanik, B. K., Roddick, F. A., & Fan, L. (2015). A comparative study of biological activated carbon, granular activated carbon and coagulation feed pre-treatment for improving microfiltration performance in wastewater reclamation. *Journal of Membrane Science*, 475, 147-155. doi:<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.10.019>
- Pramanik, B. K., Roddick, F. A., & Fan, L. (2016). Long-term operation of biological activated carbon pre-treatment for microfiltration of secondary effluent: Correlation between the organic foulants and fouling potential. *Water Research*, 90, 405-414. doi:<https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.12.041>
- Prasse, C., Wagner, M., Schulz, R., & Ternes, T. A. (2011). Biotransformation of the Antiviral Drugs Acyclovir and Penciclovir in Activated Sludge Treatment. *Environmental Science & Technology*, 45(7), 2761-2769. doi:10.1021/es103732y
- Prober, R., Pyeha, J. J., & Kidon, W. E. (1975). Interaction of activated carbon with dissolved oxygen. *AIChE Journal*, 21(6), 1200-1204. doi:10.1002/aic.690210621
- Purchas, D. B., & Sutherland, K. (2002). *Handbook of Filter Media* Amsterdam: Elsevier Science.
- Purdom, C. E., Hardiman, P. A., Bye, V. V. J., Eno, N. C., Tyler, C. R., & Sumpter, J. P. (1994). Estrogenic Effects of Effluents from Sewage Treatment Works. *Chemistry and Ecology*, 8(4), 275-285. doi:10.1080/02757549408038554
- R-Core-Team. (2019). R: A language and environment for statistical computing. In. Vienna, Austria: Foundation for Statistical Computing.
- Rattier, M., Reungoat, J., Gernjak, W., Joss, A., & Keller, J. (2012). Investigating the role of adsorption and biodegradation in the removal of organic micropollutants during biological activated carbon filtration of treated wastewater. *Journal of Water Reuse and Desalination*, 2(3), 127-139. doi:10.2166/wrd.2012.012
- Reid, T. K., Norton, D., & Castillo, M. C. (2014). Case Study: A Full Scale Evaluation of Ultra-fine Microfiber Cloth Medium to Achieve a 0.1 mg/L Total Phosphorus Limit. *Proceedings of the Water Environment Federation*, 2014(20), 2405-2416. doi:10.2175/193864714815929472
- Reungoat, J., Escher, B. I., Macova, M., Argaud, F. X., Gernjak, W., & Keller, J. (2012). Ozonation and biological activated carbon filtration of wastewater treatment plant effluents. *Water Research*, 46(3), 863-872. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2011.11.064>
- Reungoat, J., Escher, B. I., Macova, M., & Keller, J. (2011). Biofiltration of wastewater treatment plant effluent: Effective removal of pharmaceuticals and personal care products and reduction of toxicity. *Water Research*, 45(9), 2751-2762. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2011.02.013>
- Reungoat, J., Macova, M., Escher, B. I., Carswell, S., Mueller, J. F., & Keller, J. (2010). Removal of micropollutants and reduction of biological activity in a full scale reclamation plant using ozonation and activated carbon filtration. *Water Research*, 44(2), 625-637. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2009.09.048>
- Rickert, D. A., & Hunter, J. V. (1971). General nature of soluble and particulate organics in sewage and secondary effluent. *Water Research*, 5(7), 421-436. doi:[https://doi.org/10.1016/0043-1354\(71\)90005-4](https://doi.org/10.1016/0043-1354(71)90005-4)

- Riquelme Breazeal, M. V., Novak, J. T., Vikesland, P. J., & Pruden, A. (2013). Effect of wastewater colloids on membrane removal of antibiotic resistance genes. *Water Research*, 47(1), 130-140. doi:<https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.09.044>
- Rittmann, B., & McCarty, P. (2001). *Environmental Biotechnology: Principles and Applications*. New York: McGraw-Hill.
- Rizzo, L., Malato, S., Antakyali, D., Beretsou, V. G., Đolić, M. B., Gernjak, W., et al. (2019). Consolidated vs new advanced treatment methods for the removal of contaminants of emerging concern from urban wastewater. *Science of The Total Environment*, 655, 986-1008. doi:<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.265>
- Rizzo, L., Manaia, C., Merlin, C., Schwartz, T., Dagot, C., Ploy, M. C., et al. (2013). Urban wastewater treatment plants as hotspots for antibiotic resistant bacteria and genes spread into the environment: A review. *Science of The Total Environment*, 447, 345-360. doi:<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.01.032>
- Roberts, P. V., & Summers, R. S. (1982). Performance of granular activated carbon for total organic carbon removal. *Journal (American Water Works Association)*, 74(2), 113-118.
- Rödel, S., Günthert, F. W., Rehbein, V., Steinle, E., Schatz, R., Zech, T., et al. (2019). *Elimination von anthropogenen Spurenstoffen auf kommunalen Kläranlagen (Politprojekt 4. Reinigungsstufe). Errichtung und Nachweis der Leistungsfähigkeit einer vierten Reinigungsstufe auf der Kläranlage Weißenburg*. Augsburg/ Neubiberg
- Rodriguez-Mozaz, S., Ricart, M., Köck-Schulmeyer, M., Guasch, H., Bonninaeu, C., Proia, L., et al. (2015). Pharmaceuticals and pesticides in reclaimed water: Efficiency assessment of a microfiltration–reverse osmosis (MF–RO) pilot plant. *Journal of Hazardous Materials*, 282, 165-173. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.09.015>
- Rogers, H. R. (1996). Sources, behaviour and fate of organic contaminants during sewage treatment and in sewage sludges. *Science of The Total Environment*, 185(1), 3-26. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/0048-9697\(96\)05039-5](http://dx.doi.org/10.1016/0048-9697(96)05039-5)
- Rölle, R., & Kuch, B. (2011). Die Aktivkohlebehandlungsstufe auf der Kläranlage Kressbronn - Gezielte Entnahme von Pharmaka, Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmitteln. *Korrespondenz Abwasser, Abfall*, 58(11), 1-8.
- Rößler, A., & Metzger, S. (2016). Application of SAC254 measurement for the assessment of micropollutant removal in the adsorptive treatment stage of a municipal wastewater treatment plant. *Water Practice and Technology*, 11(2), 503-515. doi:10.2166/wpt.2016.055
- Routledge, E. J., Sheahan, D., Desbrow, C., Brighty, G. C., Waldock, M., & Sumpter, J. P. (1998). Identification of estrogenic chemicals in STW Effluent. 2. In Vivo Responses in Trout and Roach. *Environmental Science & Technology*, 32(11), 1559 - 1565.
- Sang, J., Zhang, X., Li, L., & Wang, Z. (2003). Improvement of organics removal by bio-ceramic filtration of raw water with addition of phosphorus. *Water Research*, 37(19), 4711-4718. doi:[https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(03\)00429-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(03)00429-9)
- Sathasivan, A., Ohgaki, S., Yamamoto, K., & Kamiko, N. (1997). Role of inorganic phosphorus in controlling regrowth in water distribution system. *Water Science and Technology*, 35(8), 37-44. doi:[https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(97\)00149-2](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(97)00149-2)
- Sbardella, L., Comas, J., Fenu, A., Rodriguez-Roda, I., & Weemaes, M. (2018). Advanced biological activated carbon filter for removing pharmaceutically active compounds from treated wastewater. *Science of The Total Environment*, 636, 519-529. doi:<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.214>
- Scherrenberg, S. M., Menkveld, H. W. H., Bechger, M., & van der Graaf, J. H. J. M. (2011). Minimising the risk on phosphorus limitation; an optimised coagulant dosage system. *Water Science and Technology*, 64(8), 1708-1715. doi:10.2166/wst.2011.497
- Scherrenberg, S. M., Postma, P., Neef, R., Menkveld, H. W. H., Bechger, M., & van der Graaf, J. H. J. M. (2011). Experiences on dual media filtration of WWTP effluent. *Water Science and Technology*, 63(10), 2462-2469. doi:10.2166/wst.2011.224
- Scherrenberg, S. M., van Nieuwenhuijzen, A. F., Menkveld, H. W. H., den Elzen, J. J. M., & van der Graaf, J. H. J. M. (2008). Innovative phosphorus distribution method to achieve advanced chemical phosphorus removal. *Water Science and Technology*, 58(9), 1727-1733. doi:10.2166/wst.2008.535
- Scholz, M., & Martin, R. J. (1997). Ecological equilibrium on biological activated carbon. *Water Research*, 31(12), 2959-2968. doi:[https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(97\)00155-3](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(97)00155-3)
- Schönbrodt, F. D., & Perugini, M. (2013). At what sample size do correlations stabilize? *Journal of Research in Personality*, 47(5), 609-612. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jrp.2013.05.009>
- Schwartz, T., Kohnen, W., Jansen, B., & Obst, U. (2003). Detection of antibiotic-resistant bacteria and their resistance genes in wastewater, surface water, and drinking water biofilms. *FEMS Microbiology Ecology*, 43(3), 325-335. doi:10.1111/j.1574-6941.2003.tb01073.x
- Schwarzenbach, R. P., Gschwend, P. M., & Imboden, D. M. (2003). *Environmental Organic Chemistry* (Vol. Second Edition). Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
- Schwenter, G., Kremp, W., Mauritz, A., Hein, A., Metzger, S., & Rößler, A. (2013). Spurenstoffelimination in den Klärwerken - Teil 1: Trotz hoher Leistungsfähigkeit modernen Kläranlagen verlassen eine Vielzahl von Spurenstoffen den Kläranlagen-Ablauf. *WWT-Wasserwirtschaft Wassertechnik*, 4, 36-40.

- SciFinder. (2020). Datenbank chemischer Substanzen. Retrieved 03.01.2020, from American Chemical Society <https://scifinder.cas.org>
- Sedlak, R. I. (1991). *Phosphorus and Nitrogen Removal from Municipal Wastewater: Principles and Practice* (Vol. Second Edition). New York: CRC Press.
- Selbes, M., Amburgey, J., Peeler, C., Alansari, A., & Karanfil, T. (2016). Evaluation of Seasonal Performance of Conventional and Phosphate-Amended Biofilters. *Journal - American Water Works Association*, 108(10), E523-E532. doi:10.5942/jawwa.2016.108.0151
- Servais, P., Billen, G., & Bouillot, P. (1994). Biological Colonization of Granular Activated Carbon Filters in Drinking-Water Treatment. *Journal of Environmental Engineering*, 120(4), 888-899. doi:10.1061/(ASCE)0733-9372(1994)120:4(888)
- Sharma, S. K., Maeng, S. K., Nam, S. N., & Amy, G. (2011). 3.15 - Characterization Tools for Differentiating Natural Organic Matter from Effluent Organic Matter. In P. Wilderer (Ed.), *Treatise on Water Science* (pp. 417-427). Oxford: Elsevier.
- Siegrist, H., & Joss, A. (2012). Review on the fate of organic micropollutants in wastewater treatment and water reuse with membranes. *Water Science and Technology*, 66(6), 1369-1376. doi:10.2166/wst.2012.285
- Simpson, D. R. (2008). Biofilm processes in biologically active carbon water purification. *Water Research*, 42(12), 2839-2848. doi:<https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.02.025>
- Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. A. W., Lmoscou, L., Rierotti, R. A., Rouquerol, J., et al. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and Applied Chemistry*, 57(4), 603-619.
- Slipko, K., Reif, D., Wögerbauer, M., Hufnagl, P., Krampe, J., & Kreuzinger, N. (2019). Removal of extracellular free DNA and antibiotic resistance genes from water and wastewater by membranes ranging from microfiltration to reverse osmosis. *Water Research*, 164, 114916. doi:<https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.114916>
- Sontheimer, H., Frick, R., Fettig, J., Hörner, G., Hubele, C., & Zimmer, G. (1985). *Adsorptionsverfahren zur Wasserreinigung*. Karlsruhe: DVGW Forschungsstelle am Englet-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (TH).
- Sontheimer, H., & Maier, D. (1972). Untersuchungen zur Verbesserung der Aufbereitungstechnologien am Niederrhein. *Gas-Wasser-Fach, Wasser/Abwasser*.
- Sontheimer, H. C., J. C., & Summers, R. S. (1988). *Activated Carbon for Water Treatment* (Vol. Second Edition in English). Karlsruhe: DVGW Forschungsstelle am Englet-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (TH).
- Spelthahn, V., Dolny, R., Giese, C., Griebel, K., Lechthaler, S., Pinnekamp, J., et al. (2019). *Mikroplastik in Kläranlagenabläufen und Mischwasserüberläufen*. Präsentation auf der ÖWAV - Seminar - Weitergehende Abwasserreinigung, Wien.
- Spelthahn, V., Dolny, R., Griebel, K., Lechthaler, S., Pinnekamp, J., & Linnemann, V. (2019). *Microplastic in combined sewer systems*. Präsentation auf der 11th Micropol & Ecohazard Conference 2019, Seoul.
- Sperlich, A., Altmann, J., Zietzschmann, F., Meinel, F., Ruhl, A. S., Gnirß, R., et al. (2014). Schnelle und kostengünstige Testverfahren für Aktivkohle zur Kontrolle der Spurenstoffelimination in der Praxis. *Korrespondenz Abwasser, Abfall*, 61(11), 989-997.
- Sperlich, A., Harder, M., Zietzschmann, F., & Gnirss, R. (2017). Fate of Trace Organic Compounds in Granular Activated Carbon (GAC) Adsorbers for Drinking Water Treatment. *Water*, 9(7), 479.
- Spivakov, B., Maryutina, T., & Muntau, H. (1999). Phosphorus Speciation in Water and Sediments. *Pure and Applied Chemistry*, 71, 2161-2176. doi:10.1351/pac199971112161
- StaHe. (2015). Allgemeine Verwaltungsvorschrift für den Vollzug des Abwasserabgabengesetzes und des Hessischen Ausführungsgesetzes zum Abwasserabgabengesetz (VwV-AbwAG/HABwAG). In (Vol. Nr. 51, pp. 1324-1335). Deutschland: Staatsanzeiger für das Land Hessen.
- Stevens, R. J., & Stewart, B. M. (1982). Concentration, fractionation and characterisation of soluble organic phosphorus in river water entering lough neagh. *Water Research*, 16(11), 1507-1519. doi:[https://doi.org/10.1016/0043-1354\(82\)90202-0](https://doi.org/10.1016/0043-1354(82)90202-0)
- Stewart, M. H., Wolfe, R. L., & Means, E. G. (1990). Assessment of the bacteriological activity associated with granular activated carbon treatment of drinking water. *Applied and Environmental Microbiology*, 56(12), 3822-3829.
- Stumm, W., & Morgan, J. J. (1996). *Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters* (Third Edition ed. Vol. Third Edition). New York: John Wiley & Sons, Inc.
- Summers, R. S., Kim, S. M., Shimabuku, K., Chae, S.-H., & Corwin, C. J. (2013). Granular activated carbon adsorption of MIB in the presence of dissolved organic matter. *Water Research*, 47(10), 3507-3513. doi:<https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.03.054>
- Sung, E., Han, C. D., & Rhee, H.-K. (1979). Optimal design of multistage adsorption-bed systems. *AIChE Journal*, 25(1), 87-100. doi:10.1002/aic.690250110
- Sutherland, K. S., & Chase, G. (2011). *Filters and filtration handbook* (Vol. 6th Edition). Oxford: Butterworth-Heinemann.
- Szabó, A., Takács, I., Murthy, S., Daigger, G. T., Licskó, I., & Smith, S. (2008). Significance of Design and Operational Variables in Chemical Phosphorus Removal. *Water Environment Research*, 80(5), 407-416. doi:10.2175/106143008X268498

- Tagg, A. S., Sapp, M., Harrison, J. P., & Ojeda, J. J. (2015). Identification and Quantification of Microplastics in Wastewater Using Focal Plane Array-Based Reflectance Micro-FT-IR Imaging. *Analytical Chemistry*, 87(12), 6032-6040. doi:10.1021/acs.analchem.5b00495
- Talvitie, J., Mikola, A., Koistinen, A., & Setälä, O. (2017). Solutions to microplastic pollution – Removal of microplastics from wastewater effluent with advanced wastewater treatment technologies. *Water Research*, 123(Supplement C), 401-407. doi:<https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.07.005>
- Tchobanoglous, G., Stensel, D., Tsuchihashi, R., Burton, F., Abu-Orf, M., Bowden, G., et al. (2014). *Wastewater engineering: Treatment and Resource recovery* (Vol. Fifth Edition). New York: McGraw-Hill Education.
- Terence, K. R., Zerbato, A., Jittawattanasat, R., W. Johnson, L., A. Mikkelsen, K., & Castillo, M. (2012). Field Validation of Sequencing Batch Reactor and Cloth Media Filtration Technologies To Attain Ultra-Low Nutrient Levels. *Proceedings of the Water Environment Federation, 2012*, 2212-2224. doi:10.2175/193864712811726077
- Ternes, T., Bonerz, M., & Schmidt, T. (2001). Determination of neutral pharmaceuticals in wastewater and rivers by liquid chromatography–electrospray tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 938(1–2), 175-185. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)01205-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9673(01)01205-5)
- Ternes, T., Janex-Habibi, M.-L., Knacker, T., Kreuzinger, N., & Siegrist, H. (2004). *Assessment of Technologies for the Removal of Pharmaceuticals in Personal Care Products in Sewage and Drinking Water Facilities to improve the Indirect potable Water Reuse*
- Ternes, T., & Joss, A. (2006). *Human Pharmaceuticals, Hormones and Fragrances - The Challenge of Micropollutants in Urban Water Management*.
- Ternes, T. A. (1998). Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Research*, 32(11), 3245-3260. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00099-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00099-2)
- Ternes, T. A., Joss, A., & Siegrist, H. (2004). Scrutinizing Pharmaceuticals and Personal Care Products in Wastewater Treatment. *Environmental Science & Technology*, 38(20), 392A-399A. doi:10.1021/es040639t
- Ternes, T. A., Meisenheimer, M., McDowell, D., Sacher, F., Brauch, H.-J., Haist-Gulde, B., et al. (2002). Removal of Pharmaceuticals during Drinking Water Treatment. *Environmental Science & Technology*, 36(17), 3855-3863. doi:10.1021/es015757k
- Ternes, T. A., Prasse, C., Eversloh, C. L., Knopp, G., Cornel, P., Schulte-Oehlmann, U., et al. (2017). Integrated Evaluation Concept to Assess the Efficacy of Advanced Wastewater Treatment Processes for the Elimination of Micropollutants and Pathogens. *Environmental Science & Technology*. doi:10.1021/acs.est.6b04855
- Ternes, T. A., Stüber, J., Herrmann, N., McDowell, D., Ried, A., Kampmann, M., et al. (2003). Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater? *Water Research*, 37(8), 1976-1982. doi:10.1016/s0043-1354(02)00570-5
- Terry, L. G., & Summers, R. S. (2018). Biodegradable organic matter and rapid-rate biofilter performance: A review. *Water Research*, 128, 234-245. doi:<https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.09.048>
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Oliver, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., et al. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9-10), 1051–1069. doi:DOI 10.1515/pac-2014-1117
- Tiehm, A., Herwig, V., & Neis, U. (1999). Particle size analysis for improved sedimentation and filtration in waste water treatment. *Water Science and Technology*, 39(8), 99-106. doi:[https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(99\)00191-2](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(99)00191-2)
- Tooker, N. B., & Darby, J. L. (2007). Cloth Media Filtration and Membrane Microfiltration: Serial Operation. *Water Environment Research*, 79(2), 125-130. doi:doi:10.2175/106143006X101999
- Topalian, P. (1982). *Physikalisch-chemische und biologische Aufbereitung eines huminstoffhaltigen Grundwassers in Aktivkohlefiltern*. (Dissertation), Universität Karlsruhe, Karlsruhe. abgerufen von <http://resolver.hebis.de/retro/d9560360>
- Tyler, C. R., & Jobling, S. (2008). Roach, Sex, and Gender-Bending Chemicals: The Feminization of Wild Fish in English Rivers. *BioScience*, 58(11), 1051-1059. doi:10.1641/b581108
- Uhl, W. (2000). Biofiltration Processes for Organic Matter Removal. In H.-J. Rehm, G. Reed, A. Pühler, & P. Stadler (Eds.), *Biotechnology* (pp. 457-478). Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH.
- UVEK. (2016). Verordnung des UVEK zur Überprüfung des Reinigungseffekts von Maßnahmen zur Elimination von organischen Spurenstoffen bei Abwasserreinigungsanlagen. In (Vol. 814.201.231). Schweiz: Eidgenössische Departement für Umwelt, Verkehr, Energie und Kommunikation.
- Van Betuw, W., Ijpelaar, G. F., & Hendriks, A. T. W. M. (2010). *Actievekoolfiltratie op afloop nabezinkank*. Utrecht, Nederlande
- van der Kooij, D., & van der Wielen, P. W. J. J. (2013). *Microbial Growth in Drinking-Water Supplies: Problems, Causes, Control and Research Needs*: IWA Publishing.
- Veldkamp, R. G. (1985). Modeling Phosphate Sludge Production. *Water Science and Technology*, 17(2-3), 107-119.
- Velten, S., Boller, M., Köster, O., Helbing, J., Weilenmann, H.-U., & Hammes, F. (2011). Development of biomass in a drinking water granular active carbon (GAC) filter. *Water Research*, 45(19), 6347-6354. doi:<https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.09.017>
- Villacorte, L. O. (2016). Liquid Chromatography: Organic Carbon Detection (LC-OCD). In E. Drioli & L. Giorno (Eds.), *Encyclopedia of Membranes* (pp. 1100-1102). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.

- Virgadamo Olivia, M., Johnson, L., & Darby Jeannie, L. (2007). Evaluation of Antimicrobial Coatings for Cloth Media Filtration: Case Study. *Journal of Environmental Engineering*, 133(1), 117-120. doi:10.1061/(ASCE)0733-9372(2007)133:1(117)
- Vogel, H.-J., Baur, S., Triebkorn, R., Rößler, A., & Metzger, S. (2014). Die Kläranlage Albstadt-Ebingen: 20 Jahre Pulveraktivkohleeinsatz im Vollstrom - Abwassertechnische Besonderheiten und Effizienz für die Elimination von Spurenstoffen. *Korrespondenz Abwasser, Abfall*, 61(10), 902-907.
- von Kienle, H., & Bäder, E. (1980). *Aktivkohle und ihre industrielle Anwendung*. Stuttgart: Ferdinand Enke Verlag.
- Wagner, M., Schmidt, W., Imhof, L., Grübel, A., Jähn, C., Georgi, D., et al. (2016). Characterization and quantification of humic substances 2D-Fluorescence by usage of extended size exclusion chromatography. *Water Research*, 93, 98-109. doi:<https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.01.050>
- Walker, G. M., & Weatherley, L. R. (1998). Bacterial Regeneration in Biological Activated Carbon Systems. *Process Safety and Environmental Protection*, 76(2), 177-182. doi:<https://doi.org/10.1205/095758298529317>
- Wedi, D. (1995). *Einsatz saurer metallhaltiger Fällungsmittel bei Anlagen mit biologischer P-Elimination*. Präsentation auf der BIO-P Hannover 95 - Internationale Konferenz zur vermehrten biologischen Phosphorelimination, Hannover.
- Wedi, D., & Niedermeyer, R. (1992). Berechnungsvorschlag zur Phosphorfällung aus kommunalen Abwässern mit sauren Metallsalzen. *GWF Wasser Abwasser*, 133(11), 557-566.
- Wei, T., & Simko, V. (2017). R package "corrplot": Visualization of a Correlation Matrix. In (Vol. 0.84).
- Westrick, J. J., & Cohen, J. M. (1976). Comparative Effects of Chemical Pretreatment on Carbon Adsorption. *Journal (Water Pollution Control Federation)*, 48(2), 323-338.
- WHG. (2016). Wasserhaushaltsgesetz vom 31. Juli 2009 (BGBl. I S. 2585), das durch Artikel 4 des Gesetzes vom 26. Juli 2016 (BGBl. I S. 1839) geändert worden ist. In: Deutschland: Bundesministerium der Justiz und für Verbraucherschutz.
- Wick, A., Fink, G., Joss, A., Siegrist, H., & Ternes, T. A. (2009). Fate of beta blockers and psycho-active drugs in conventional wastewater treatment. *Water Research*, 43(4), 1060-1074. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2008.11.031>
- Wicke, D., Matzinger, A., Caradot, N., Schubert, R.-L., Sonnenberg, H., Seegern, v. D., et al. (2017). *Spurenstoffe im Regenwasserabfluss Berlins*. Präsentation auf der Spurenstoffe im Regen- und Mischwasserabfluss, Stuttgart.
- Wieland, A., & Lazic, A. (2014). Neue Anforderungen für die Abwasserbehandlung. *Korrespondenz Abwasser, Abfall*, 61(10), 915 - 920.
- Wittmer, A., Heisele, A., McArdeell, C. S., Böhler, M., Longree, P., & Siegrist, H. (2015). Decreased UV absorbance as an indicator of micropollutant removal efficiency in wastewater treated with ozone. *Water Science and Technology*, 71(7), 980-985. doi:10.2166/wst.2015.053
- Worch, E. (2008). *Programm AdsAna (Version 1.3)*. Dresden: Prof. Dr. E. Worch, Busmannstr. 32a, 01217 Dresden.
- Worch, E. (2012). *Adsorption Technology in Water Treatment - Fundamentals, Processes, and Modeling*. Berlin/Boston: Walter de Gruyter GmbH & Co. KG.
- Wright, D. A., Killham, K., Glover, L. A., & Prosser, J. I. (1995). Role of Pore Size Location in Determining Bacterial Activity during Predation by Protozoa in Soil. *Applied and Environmental Microbiology*, 61(10), 3537-3543.
- Wunderlin, P., Abegglen, C., Durisch-Kaiser, E., Götz, C., Joss, A., Kienle, C., et al. (2017). *Abklärungen Verfahrenseignung Ozonung - Empfehlung*. Glattbrugg
- Xiaojian, Z., Zhansheng, W., & Xiasheng, G. (1991). Simple combination of biodegradation and carbon adsorption—the mechanism of the biological activated carbon process. *Water Research*, 25(2), 165-172. doi:[https://doi.org/10.1016/0043-1354\(91\)90025-L](https://doi.org/10.1016/0043-1354(91)90025-L)
- Yapsakli, K., & Çeçen, F. (2010). Effect of type of granular activated carbon on DOC biodegradation in biological activated carbon filters. *Process Biochemistry*, 45(3), 355-362. doi:<https://doi.org/10.1016/j.procbio.2009.10.005>
- Yukselen, M. A., & Gregory, J. (2004). The reversibility of floc breakage. *International Journal of Mineral Processing*, 73(2), 251-259. doi:[https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(03\)00077-2](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(03)00077-2)
- Zearley, T. L., & Summers, R. S. (2012). Removal of Trace Organic Micropollutants by Drinking Water Biological Filters. *Environmental Science & Technology*, 46(17), 9412-9419. doi:10.1021/es301428e
- Zhang, S., Gitungo, S. W., Axe, L., Raczko, R. F., & Dyksen, J. E. (2017). Biologically active filters – An advanced water treatment process for contaminants of emerging concern. *Water Research*, 114, 31-41. doi:<https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.02.014>
- Zhang, X., Wang, Z., & Gu, X. (1991). Simple combination of biodegradation and carbon adsorption—the mechanism of the biological activated carbon process. *Water Research*, 25(2), 165-172. doi:[https://doi.org/10.1016/0043-1354\(91\)90025-L](https://doi.org/10.1016/0043-1354(91)90025-L)
- Zheng, X. (2010). *Major Organic Foulants in Ultrafiltration of Treated Domestic Wastewater and their Removal by Bio-filtration as Pre-treatment* (Dissertation), Technische Universität Berlin, Berlin.
- Zheng, X., Plume, S., Ernst, M., Croué, J.-P., & Jekel, M. (2012). In-line coagulation prior to UF of treated domestic wastewater – foulants removal, fouling control and phosphorus removal. *Journal of Membrane Science*, 403-404, 129-139. doi:<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.02.051>
- Zietzschmann, F. (2016). *Impacts of background organic matter on organic micro-pollutant adsorption onto activated carbon*. (Dissertation), Technische Universität Berlin, Berlin.

- Zietzschmann, F., Altmann, J., Hannemann, C., & Jekel, M. (2015). Lab-testing, predicting, and modeling multi-stage activated carbon adsorption of organic micro-pollutants from treated wastewater. *Water Research*, 83(Supplement C), 52-60. doi:<https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.06.017>
- Zietzschmann, F., Altmann, J., Ruhl, A. S., Dünnebier, U., Dommisch, I., Sperlich, A., et al. (2014). Estimating organic micro-pollutant removal potential of activated carbons using UV absorption and carbon characteristics. *Water Research*, 56, 48-55. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2014.02.044>
- Zietzschmann, F., Mitchell, R. L., & Jekel, M. (2015). Impacts of ozonation on the competition between organic micro-pollutants and effluent organic matter in powdered activated carbon adsorption. *Water Research*, 84(Supplement C), 153-160. doi:<https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.07.031>
- Zietzschmann, F., Müller, J., Sperlich, A., Ruhl, A. S., Meinel, F., Altmann, J., et al. (2014). Rapid small-scale column testing of granular activated carbon for organic micro-pollutant removal in treated domestic wastewater. *Water Science and Technology*, 70(7), 1271-1278. doi:10.2166/wst.2014.357
- Zietzschmann, F., Stapf, M., Sperlich, A., Ruhl, A. S., Miehe, U., Gnirß, R., et al. (2018). *TestTools – Entwicklung und Validierung von schnellen Testmethoden zum Spurenstoffverhalten in technischen und natürlichen Barrieren des urbanen Wasserkreislaufs*. Berlin
- Zietzschmann, F., Stützer, C., & Jekel, M. (2016). Granular activated carbon adsorption of organic micro-pollutants in drinking water and treated wastewater – Aligning breakthrough curves and capacities. *Water Research*, 92, 180-187. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2016.01.056>
- Zietzschmann, F., Worch, E., Altmann, J., Ruhl, A. S., Sperlich, A., Meinel, F., et al. (2014). Impact of EfOM size on competition in activated carbon adsorption of organic micro-pollutants from treated wastewater. *Water Research*, 65(Supplement C), 297-306. doi:<https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.07.043>
- Zimmer, G. (1988). *Untersuchungen zur Adsorption organischer Spurenstoffe aus natürlichen Wässern*. (Dissertation), Technische Hochschule Karlsruhe, Karlsruhe.
- Zoschke, K., Engel, C., Börnick, H., & Worch, E. (2011). Adsorption of geosmin and 2-methylisoborneol onto powdered activated carbon at non-equilibrium conditions: Influence of NOM and process modelling. *Water Research*, 45(15), 4544-4550. doi:<https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.06.006>
- Zwickenpflug, B., Böhrer, M., Siegrist, H., Gujer, W., Behl, M., Neuenschwander, S., et al. (2009). *Einsatz von Pulveraktivkohle zur Elimination von Mikroverunreinigungen aus dem Abwasser*. Dübendorf
- Zwickenpflug, B., Böhrer, M., Sterkele, B., Joss, A., Siegrist, H., Traber, J., et al. (2010). *Einsatz von Pulveraktivkohle zur Elimination von Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser*. Dübendorf

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Analyseschema von Phosphorfractionen im Kläranlagenablauf nach Spivakov et al. (1999), Gu et al. (2011), Scherrenberg et al. (2008), Neethling et al. (2016), Brezonik et al. (2011) und DIN-EN-ISO (2004).	9
Abbildung 2: Filtrationsmechanismen nach Sutherland et al. (2011)	19
Abbildung 3: Schematische Darstellung der effektiven Filtergeschwindigkeit, des Filterwiderstands sowie der abgeschiedenen Feststoffmenge über einen Filterzyklus bei der Tuchfiltration nach Grabbe (1998) und Tchobanoglous et al. (2014)	22
Abbildung 4: Schematischer Verlauf der Permeabilität (ϕ) über zwei Filtrationszyklen nach Crittenden et al. (2012)	23
Abbildung 5: Transportschritte der Aktivkohleadsorption modifiziert nach Pöpel et al. (1988a)	26
Abbildung 6: Grundbegriffe der Adsorption, Porenbezeichnung und Porentextur von granulierter Aktivkohle (Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme) nach Jüntgen (1976), Sontheimer et al. (1985), Sing et al. (1985), Thommes et al. (2015), von Kienle et al. (1980) und DWA (2019b)	27
Abbildung 7: Schematische Darstellung der Auslegungs-, Prozess- und Betriebsparameter von Aktivkohlefiltern zur weitergehenden Spurenstoffentfernung im Ablauf kommunaler Kläranlagen	30
Abbildung 8: Schematische Darstellung des Zusammenhangs (a) der Filtergeschwindigkeit (v_F), Filterbetthöhe (h_F) und Leerbettkontaktzeit sowie (b) der behandelten Bettvolumen (BV) und der Carbon Usage Rate (CUR) mit der Filterschüttdichte nach Benstöm (2017)	31
Abbildung 9: Durchbruchskurve im direkten Zusammenhang mit der Massentransferzone (MTZ) zwischen beladener granulierter Aktivkohle (GAK) und nicht beladener GAK nach Worch (2012)	33
Abbildung 10: Schematische Darstellung einer (a) Reihenschaltung und (b) Parallelschaltung von Aktivkohlefiltern nach Worch (2012)	34
Abbildung 11: Schematische Darstellung der idealisierten DOC-Durchbruchskurve eines biologisch wirksamen Aktivkohlefilters inklusive potentieller Einflussfaktoren modifiziert nach Simpson (2008), Carlson et al. (1994), Flemming (1991) und Hubele (1985)	37
Abbildung 12: Interaktion zwischen granulierter Aktivkohle (GAK) und Biofilm inklusive potentieller Einflussfaktoren modifiziert nach Jin et al. (2013) und Korotta-Gamage et al. (2017)	38
Abbildung 13: Vergleich der (a) durchgesetzten Bettvolumen (BV) sowie (b) benötigten Menge an granulierter Aktivkohle (CUR) zur Einhaltung einer normierten Ablaufkonzentration (c/c_0) von $0,2 \pm 0,05$ für ausgewählte Spurenstoffe (BTA: Benzotriazol; CBZ: Carbamazepin; DCF: Diclofenac; MET: Metoprolol; SMX: Sulfamethoxazol) unter Berücksichtigung der Leerbettkontaktzeit (EBCT) der GAK-Filter [modifizierte Auswertung basierend auf den Daten nach Fundneider, Herrling, et al. (2018), • entspricht Ausreißern]	40
Abbildung 14: Vergleich der (a) benötigten Menge an Pulveraktivkohle (PAK) zur Einhaltung einer normierten Ablaufkonzentration (c/c_0) von $0,2 \pm 0,05$ für ausgewählte Spurenstoffe (BTA: Benzotriazol; CBZ: Carbamazepin; DCF: Diclofenac; MET: Metoprolol; SMX: Sulfamethoxazol) sowie (b) der Kontaktzeit (t_K) ohne Berücksichtigung der hydraulischen Verweilzeit im Gesamtsystem bei Einsatz von PAK [modifizierte Auswertung basierend auf den Daten nach Fundneider, Herrling, et al. (2018), • entspricht Ausreißern]	41
Abbildung 15: Versuchsaufbau – weitestgehende Phosphorentfernung und Feststoffabscheidung mittels Tuchfiltration (TF; Mikrofaser Polstoff PES-14 und Ultrafaser Polstoff UFH-12) und Membranfiltration (MF: Mikrofiltration; UF: Ultrafiltration) sowie Aktivkohlefiltration zur Spurenstoffentfernung mittels großtechnischer (S1) und halbtechnischer (S2 – S6) Anlagen sowie zwei verschiedenen Aktivkohlen (Hydraffin AR (AR) und Hydraffin CC plus (CC+)) modifiziert nach Fundneider, Matthies, et al. (2019)	42
Abbildung 16: Schematischer Aufbau der Schnellfilterversuche	50

Abbildung 17: (a) Spektraler Adsorptionskoeffizient (SAK_{254nm}) im Zu- und Ablauf sowie (b) momentane und integrale Auswertung der Durchbruchskurve eines Aktivkohlefilters über die durchgesetzten Bettvolumen (BV) nach Letterman (1999) und Roberts et al. (1982)	58
Abbildung 18: (a) Fraktionierung der (b) Ablaufkonzentration ($n = 201$) des gesamt gelösten (sTP), gelöst reaktiven (sRP), partikulär gebundenen (pTP) sowie nicht reaktiven (sNRP) Phosphor basierend auf 24-Stunden-Mischproben.....	60
Abbildung 19: (a) Fraktionierung des CSB ($n = 605$), (b) das Verhältnis der CSB- respektive DOC-Konzentration (c_0) vor und nach 7 d Inkubationszeit (c_7) mit adaptierter Biomasse ($n = 17$, Schlammbelastung: $0,7 - 17,9 \text{ mg DOC}/(\text{g oTS} \cdot \text{d})$) bei unterschiedlichen Schlammaltern (SRT) der biologischen Stufe und Abwassertemperaturen (T_{Abwasser}) sowie (c) Spektraler Absorptionskoeffizient (SAK) bei den Wellenlängen 254 nm ($n = 362$), 436 nm , 525 nm und 620 nm ($n = 295$) basierend auf 24-Stunden-Mischproben.....	61
Abbildung 20: Verlauf (a) der Temperatur und des Verhältnisses aus dem täglichen (Q) zum maximalen Abfluss (Q_{max}) sowie (b) der organischen Summenparameter (DOC, sCSB und SAK_{254nm}) über die Betriebszeit der GAK-Filter.....	62
Abbildung 21: Zusammenhang der organischen Summenparameter (sCSB, DOC und SAK_{254nm}) im Kläranlagenablauf zur Charakterisierung des kommunalen Abwassers anhand von Wochen-Mischproben	63
Abbildung 22: Fraktionierung des DOC für den Kläranlagenablauf ($\text{pH} = 7,71 \pm 0,22$; $\text{DOC}_0 = 5,8 \pm 0,9 \text{ mg/l}$; $n_{\text{Proben}} = 7$) basierend auf dem Programm AdsAna in fünf fiktive Freundlich-Koeffizienten ($K (\text{mg/g}) \cdot (\text{l/mg})^{(1/n)}$) und -Exponenten ($n = 0,25$) inklusive SAK_{254nm} -Korrektur am Beispiel der Aktivkohle Hydriffin AR (siehe Tabelle 10)	63
Abbildung 23: Fraktionierung des DOC für (a) verschiedene Aktivkohlen (siehe Tabelle 10) Hydriffin AR als Frischkohle (AR (F)), Hydriffin AR als Reaktivat (AR (R)) und Hydriffin CC plus als Frischkohle (CC+ (F)) für den Kläranlagenablauf ($n_{\text{Proben}} = 2$) sowie (b) unterschiedliche (korrespondierenden) Ablaufqualitäten bei Hydriffin AR (1. Kläranlagenablauf (NK; $n_{\text{Proben}} = 3$), 2. biologisch behandelter Kläranlagenablauf (bNK; $n_{\text{Proben}} = 3$) und 3. Ablauf des bGAK-Filter ($\text{BV} = 57.000 \text{ m}^3/\text{m}^3$, $\text{EBCT} = 25 \text{ min}$ (bGAK); $n_{\text{Proben}} = 2$) basierend auf dem Programm AdsAna mit fünf fiktiven Freundlich-Koeffizienten ($K (\text{mg/g}) \cdot (\text{l/mg})^{(1/n)}$) und -Exponenten ($n = 0,25$) inklusive SAK_{254nm} -Korrektur	64
Abbildung 24: Gelchromatogramme von Kläranlagenablauf und relativer Anteil der Fraktionen (a) DOC ($\text{I} \approx 27 - 35 \text{ min}$; $\text{II} \approx 35 - 46 \text{ min}$; $\text{III} \approx 46 - 50 \text{ min}$; $\text{IV} \approx 50 - 56 \text{ min}$; $\text{V} > 56 \text{ min}$) und (b) UV-Signal bei 254 nm ($\text{I} \approx 20 - 36 \text{ min}$; $\text{II} \approx 36 - 46 \text{ min}$; $\text{III} \approx 46 - 50 \text{ min}$; $\text{IV} \approx 50 - 56 \text{ min}$; $\text{V} > 56 \text{ min}$); bei verschiedenen Verhältnissen des täglichen Abflusses (Q) zum maximalen Abfluss ($Q_{\text{max}} = 475 \text{ l/s}$)	66
Abbildung 25: Konzentrationsverlauf ausgewählter Spurenstoffe (DCF: Diclofenac; CBZ: Carbamazepin; IBS: Irbesartan; ATS: Amidotrizoesäure) im Kläranlagenablauf sowie das Verhältnis des täglichen Abflusses (Q) zum maximalen Abflusses (Q_{max}) von 475 l/s (a) Trocken- und (b) Regenwetterbedingungen	67
Abbildung 26: (a) Spurenstoffkonzentrationen im Zu- und Ablauf der Kläranlage (ASP: Amisulprid; BTA: Benzotriazol; CST: Candesartan; CBZ: Carbamazepin; CTP: Citalopram; DCF: Diclofenac; IBS: Irbesartan; MET: Metoprolol; $\Sigma 45\text{BTA}$: Summe 4.5-Methyl-1H-benzotriazol; VLF: Venlafaxin) und (b) die relative Entfernung (c/c_0) von Acesulfam (E950), CBZ, CTP, MET sowie Verlauf der Temperatur (T), des Schlammalters (SRT) und das Verhältnis des täglichen Abflusses (Q) zum maximalen Abfluss (Q_{max}) von 475 l/s über den Untersuchungszeitraum.....	68
Abbildung 27: Spurenstoffkonzentrationen (Auswahl nach UVEK (2016), KOMS-BW (2018), HMUELV (2018) und KOMS-NRW (2016)) im Kläranlagenablauf basierend auf Wochen-Mischproben im Zeitraum zwischen März 2017 und Dezember 2018 inklusive Vergleich mit AA-EQS nach ÖkoTox (2019) und Berthold et al. (2016).	

(ASP: Amisulprid; ATC: Azithromycin; BTA: Benzotriazol; CST: Candesartan; CBZ: Carbamazepin; CTP: Citalopram; CTC: Clarithromycin; DCF: Diclofenac; GPT: Gabapentin; HCT: Hydrochlorothiazid; IBS: Irbesartan; MET: Metoprolol; PNZ: Phenazon; SMX: Sulfamethoxazol; Σ 45BTA: Summe 4.5-Methyl-1H-benzotriazol; VLF: Venlafaxin)	69
Abbildung 28: Korrelationsmatrix (dargestellt nach der Reihenfolge der Hauptkomponentenanalyse) zwischen der relativen Entfernung (c/c_0) einzelner Spurenstoffe aus dem Datensatz HSF (34 Variablen, 214 Observationen (S1, S2, S4) und $n \geq 50$) für (biologisch wirksame) granulierten Aktivkohlefilter mit Hydraffin AR	71
Abbildung 29: Einfluss der Aktivkohle auf die Korrelation der relativen Spurenstoffentfernung ($c_i/c_{i,0}$) anhand des Ausschnittes der Korrelationsmatrix bei $R > 0,9$ für (a) Hydraffin AR und (b) Hydraffin CC plus sowie der lineare Zusammenhang der relativen Entfernung von Tramadol (TMD) mit Diclofenac (DCF), Metoprolol (MET) und Desmethylvenlafaxin (DMVLF) für (c) Hydraffin AR und (d) Hydraffin CC plus	72
Abbildung 30: Zusammenhang der relativen SAK_{254nm} - und Spurenstoffentfernung basierend auf Wochen-Mischproben für ausgewählte Spurenstoffe (BTA: Benzotriazol; CST: Candesartan; CBZ: Carbamazepin; DCF: Diclofenac; IBS: Irbesartan; MET: Metoprolol) anhand von Hydraffin AR (S1, S2, S4) sowie dem Vergleich mit PAK- und bGAK-Verfahren (siehe Altmann, Massa, et al. (2016), Zietzschmann (2016), Hernandez et al. (2020) und McArdell et al. (2020))	75
Abbildung 31: Zusammenhang der relativen SAK_{254nm} - und Spurenstoffentfernung basierend auf Wochen-Mischproben für ausgewählte Spurenstoffe (CBZD: 10,11-Dihydro-10,11-dihydroxycarbamazepin; GPT: Gabapentin; 4FAA: 4-Formylaminoantipyrin; BTA: Benzotriazol) in Abhängigkeit der Leerbettkontaktzeit (EBCT) sowie Betriebszeit ($t_{Betrieb}$) der Aktivkohlefilter mit Hydraffin AR (S1, S2, S4)	76
Abbildung 32: Zusammenhang der relativen SAK_{254nm} - und Spurenstoffentfernung basierend auf Wochen-Mischproben für eine mittlere Entfernung einer Summe von Substanzen (ΣS : Amisulprid, Benzotriazol, Candesartan, Carbamazepin, Citalopram, Diclofenac, Irbesartan, Metoprolol, Summe 4.5-Methyl-1H-benzotriazol, Venlafaxin) inklusive Vergleich mit bGAK (siehe Hernandez et al. (2020) und McArdell et al. (2020)) und ausgewählter Spurenstoffe (CBZ: Carbamazepin; BTA: Benzotriazol) in Abhängigkeit der Aktivkohle (a, c, d) Hydraffin AR (S1, S2, S4) und (b, c, d) Hydraffin CC plus (S3, S5)	78
Abbildung 33: (a) Spezifischer Fällmittelbedarf (β -Wert) von Eisen(III)-chlorid ($FeCl_3$) oder Aluminium(III)-chlorid ($AlCl_3$) und (b) gelöster reaktiver Phosphor (sRP) im Zu- und Ablauf der Flockungsstufe sowie die sRP-Ablaufkonzentration erfasst mittels Online-Analysator (CA80PH, E+H)	80
Abbildung 34: (a) Gelöster Phosphor (sTP) sowie gelöster reaktiver Phosphor (sRP) und (b) gelöster nicht reaktiver Phosphor (sNRP) im Zu- und Ablauf der Flockungsstufe	81
Abbildung 35: Vergleich der sNRP-Konzentration im Zu- und Ablauf ($n = 201$) der Flockungsstufe (a) als Box-Plot und (b) in Abhängigkeit des Fällschlammanfalls ($B_{AFS, Me^{3+}}$)	82
Abbildung 36: Einfluss der Nachfällung auf (a) den spektralen Absorptionskoeffizienten (SAK) bei 254 nm sowie (b) die Färbung (bei 436, 525 und 620 nm) in Abhängigkeit der Fällmittelzugabe (Me^{3+}) und der Zulaufkonzentration an gelöstem reaktiven Phosphor (sRP_0)	83
Abbildung 37: Spezifischer Fällmittelbedarf (β -Wert) in Abhängigkeit (a) der sRP-Konzentration (im Zu- und Ablauf) für $FeCl_3$ ($n = 222$) und $AlCl_3$ ($n = 108$) sowie (b) des spezifischen Schlammanfalls infolge der Phosphorentfernung basierend auf Pilotversuchen und Jar-Tests modifiziert nach Fundneider, Alejo, et al. (2019)	84
Abbildung 38: Ranking der Einflussparameter für den spezifischen Fällmittelbedarf im (a) Zulauf (zu) und (b) Ablauf (ab) der Flockungsstufe (F) für Eisen(III)-chlorid ($FeCl_3$, $n = 222$) und Aluminium(III)-chlorid ($AlCl_3$, $n = 108$)	

dargestellt anhand der Mittleren quadratischen Abweichung (MQA) sowie (c) Klassifikation der Untersuchungsergebnisse für die eingesetzten Fällmittel modifiziert nach Fundneider, Alejo, et al. (2019) ..	85
Abbildung 39: (a) Filtergeschwindigkeit (v_F) und (b) Feststoffflächenbelastung (B_{TS}) beim Betrieb der Filtration ohne (F) und mit Fällmittelzugabe (FF) sowie die eingesetzten Polstoffe (PES-14, PES-14-DW und UFH-12) und Absaugbalken (Typ 1, Typ 2).....	86
Abbildung 40: Trübung im Zu- und Ablauf sowie die eingesetzten Polstoffe (PES-14, PES-14-DW und UFH-12) und Absaugbalken (Typ 1, Typ 2).....	87
Abbildung 41: Trübung im Zu- und Ablauf, erfasst mittels Online-Sonden (Zulauf: SOLITAX; Ablauf: Trubimax CUS51D und CUS52D), der Tuchfiltration mit (a, b) PES-14 und (c, d) UFH-12 als Filtermedium	88
Abbildung 42: Vergleich der Zu- und Ablaufwerte der Tuchfiltration anhand der Trübung unter Berücksichtigung der (a) Filtergeschwindigkeit (v_F), (b) Feststoffflächenbelastung (B_{TS}), (c) Abwassertemperatur und (d) der abfiltrierbaren Stoffe (AFS) für die eingesetzten Polstoffe (PES-14, PES-14-DW und UFH-12) basierend auf 24-Stunden-Mischproben (Fundneider, Alejo, et al., 2019)	89
Abbildung 43: (a) Gesamt-Phosphor (TP) sowie gelöster reaktiver Phosphor (sRP) und (b) partikulärer Phosphor (pTP) basierend auf 24-Stunden-Mischproben im Zu- und Ablauf sowie die eingesetzten Polstoffe (PES-14, PES-14-DW und UFH-12)	90
Abbildung 44: Vergleich der Zu- und Ablaufwerte der Tuchfiltration anhand (a) des partikulär gebundenen Phosphors (pPT) und (b) des partikulär gebundenen Chemischen Sauerstoffbedarfs (pCSB) unter Berücksichtigung der eingesetzten Polstoffe (PES-14 und UFH-12) basierend auf 24-Stunden-Mischproben modifiziert nach Fundneider, Alejo, et al. (2019)	91
Abbildung 45: Energiebedarf (a, c) und Spülwasseranfall (b, d) in Abhängigkeit der Feststoffflächenbelastung sowie den eingesetzten Polstoffen OptiFiber Mikrofaser PES-14 (a, b) und OptiFiber Ultrafaser UFH-12 (c, d) (Bemerkung: Energiebedarf für UFH-12 mit Modifikation des Saugbalkens).....	92
Abbildung 46: (a) Gesamt-Phosphor- (TP) und (b) CSB-Ablaufkonzentration der Tuchfiltration (TF) mit dem Polstoff PES-14 und der Mikro- (MF) oder Ultrafiltration (UF) im Vergleich basierend auf 24-Stunden-Mischproben	93
Abbildung 47: Vergleich des Energiebedarfs der Tuchfiltration mit Mikrofaser Polstoff PES-14 (TF) sowie der Mikro- (MF) und Ultrafiltration (UF) (a) ohne und (b) mit der Zugabe von Fällmitteln	94
Abbildung 48: Vergleich der Kunststoffkonzentration (Summe aus Polyethylen, Polypropylen, Polyethylenterephthalat und Polyester) zwischen der Fraktionierung von 10 – 5.000 μm (a) im Ablauf der Nachklärung (NK), Tuchfiltration mit Mikrofaser Polstoff PES-14 (TF) und Mikrofiltration (MF) sowie (b) im Vergleich der Zu- und Ablaufkonzentrationen der Filtrationsverfahren	95
Abbildung 49: Entfernung von (a, b) Resistenzgenen und (c, d) fakultativ-pathogenen Bakterien durch die Tuchfiltration (Mikrofaser Polstoff PES-14) mit (b, d) und ohne (a, c) Zugabe von Fällmitteln.....	96
Abbildung 50: Abundanz von Resistenzgenen im Zu- und Ablauf der (a) Tuchfiltration mit Mikrofaser Polstoff PES-14 (TF) und (b) Mikrofiltration (MF)	97
Abbildung 51: Vergleich verschiedener Aktivkohlen (siehe Tabelle 10 und Tabelle 18) mithilfe von Schnellfilterversuchen (Modell der konstanten Porendiffusion; $t_{\text{Betrieb,max}} = 8 \text{ d}$) anhand (a) der relativen $\text{SAK}_{254\text{nm}}$ -Entfernung ($C_{\text{SAK}}/C_{\text{SAK},0}$) und der durchgesetzten Bettvolumen im kleinen Maßstab (BV_{SC}) sowie (b) den BV_{SC} bis zu $C_{\text{SAK}}/C_{\text{SAK},0} = 0,7$ in Abhängigkeit des Verhältnisses der Mikro- zu Mesoporen unter Berücksichtigung der Leerbettkontaktzeit (EBCT)	100
Abbildung 52: Vergleich verschiedener Aktivkohlen (siehe Tabelle 10 und Tabelle 18) mithilfe von Schnellfilterversuchen (Modell der konstanten Porendiffusion; $t_{\text{Betrieb,max}} = 8 \text{ d}$; $\text{DOC}_0 = 7,8 \pm 0,1 \text{ mg/l}$) anhand der relativen Entfernung von (a) CBZ, (b) BTA, (c) ASP und (c) einer Summe von Spurenstoffen (ΣS :	

Amisulprid, Benzotriazol, Candesartan, Carbamazepin, Citalopram, Diclofenac, Irbesartan, Metoprolol, Summe 4.5-Methyl-1H-benzotriazol, Venlafaxin) unter Berücksichtigung der Leerbettkontaktzeit (EBCT) in Abhängigkeit der durchgesetzten Bettvolumen im kleinen Maßstab (BV_{sc})	101
Abbildung 53: Vergleich der eingesetzten Aktivkohlen Hydriffin AR (AR) und Hydriffin CC plus (CC+) anhand der relativen Entfernung von (a) BTA, $\Sigma 45BTA$, PMD, CBZ, (b) IBS, CST, DCF, MET, (c) einer Summe von Spurenstoffen (ΣS : Amisulprid, Benzotriazol, Candesartan, Carbamazepin, Citalopram, Diclofenac, Irbesartan, Metoprolol, Summe 4.5-Methyl-1H-benzotriazol, Venlafaxin), SAK_{254nm} , DOC sowie (d) der DOC-Beladung bei verschiedenen Leerbettkontaktzeiten (EBCT)	103
Abbildung 54: Porenradienverteilung von Hydriffin AR (Frischkohle und Reaktivat) sowie Hydriffin CC plus ...	104
Abbildung 55: Vergleich verschiedener Leerbettkontaktzeiten (EBCT) bei Hydriffin AR mithilfe von Schnellfilterversuchen (Modell der konstanten Porendiffusion; $t_{Betrieb,max} = 8 \text{ d}$; $DOC_0 = 7,8 \pm 0,1 \text{ mg/l}$) anhand der relativen Entfernung von (a) CBZ, (b) BTA, (c) ASP und (c) TMP in Abhängigkeit der durchgesetzten Bettvolumen im kleinen Maßstab (BV_{sc})	105
Abbildung 56: Vergleich verschiedener Leerbettkontaktzeiten (EBCT) bei Hydriffin AR mithilfe von Schnellfilterversuchen (Modell der konstanten Porendiffusion; $t_{Betrieb,max} = 8 \text{ d}$; $DOC_0 = 7,8 \pm 0,1 \text{ mg/l}$) anhand (a) der relativen Entfernung von einer Summe von Spurenstoffen (ΣS : Amisulprid, Benzotriazol, Candesartan, Carbamazepin, Citalopram, Diclofenac, Irbesartan, Metoprolol, Summe 4.5-Methyl-1H-benzotriazol, Venlafaxin) und (b) der durchgesetzten Bettvolumen (BV) bis zum Erreichen unterschiedlicher Qualitätskriterien.....	106
Abbildung 57: Durchbruchskurven für die Aktivkohlen Hydriffin AR (a, c) sowie Hydriffin CC plus (b, d) anhand (a, c) der mittleren Entfernung einer Summe von Spurenstoffen (ΣS : Amisulprid, Benzotriazol, Candesartan, Carbamazepin, Citalopram, Diclofenac, Irbesartan, Metoprolol, Summe 4.5-Methyl-1H-benzotriazol, Venlafaxin) sowie (b, d) des spektralen Absorptionskoeffizienten (SAK_{254nm}) in Abhängigkeit der DOC-Beladung und unter Berücksichtigung der Leerbettkontaktzeit (EBCT) und DOC-Zulaufkonzentration (DOC_0)	107
Abbildung 58: Einfluss der Leerbettkontaktzeit (EBCT) auf die DOC-Beladung (q) bis zu verschiedenen Abbruchkriterien anhand (a) der mittleren Entfernung einer Summe von Spurenstoffen (ΣS : Amisulprid, Benzotriazol, Candesartan, Carbamazepin, Citalopram, Diclofenac, Irbesartan, Metoprolol, Summe 4.5-Methyl-1H-benzotriazol, Venlafaxin) und (b) des spektralen Absorptionskoeffizienten (SAK_{254nm}) sowie die Beladung in Abhängigkeit der (c) durchgesetzten Bettvolumen (BV) respektive (d) CUR für Hydriffin AR	109
Abbildung 59: Einfluss der Leerbettkontaktzeit (EBCT) auf die DOC-Beladung von Hydriffin AR (q) bis einem Abbruchkriterien von $c_i/c_{i,0} \leq 0,2$ für (a) gut adsorbierbare Substanzen wie BTA, CBZ und IBS sowie (b) mäßig bis schlecht adsorbierbare Substanzen wie CST, PMD und GPT	110
Abbildung 60: Betriebsdaten der bGAK-Filter (S1; $EBCT = 26,1 \pm 1,7 \text{ min}$; $v_F = 9,3 \pm 0,5 \text{ m/h}$) zur Charakterisierung des Einflusses der Spülhäufigkeit und -qualität anhand (a) des Filterwiderstandes (p_{FW}), (b) der Abwassertemperatur (T) sowie der O_2 -Konzentration im Zu- und Ablauf, (c) der DOC_0 -Konzentration und relativen Entfernung (c/c_0) von DOC sowie Gabapentin (GPT) und 4-Formylaminoantipyrin (4FAA), (d) dem Verlauf der reduzierten Fracht an O_2 und CSB inklusive der SRP_0 -Konzentration sowie (e) der organischen Trockensubstanzfracht (oTS) pro Spülung im Zusammenhang mit der NH_4-N_0 - und NO_2-N_0 -Konzentrationen über den Untersuchungszeitraum	114
Abbildung 61: Sauerstoffzehrung ($O_2/O_{2,zu}$) über die Filterbetttiefe (a) bei verschiedenen Abwassertemperaturen sowie O_2 -Zulaufkonzentrationen ($t_{Betrieb}$: 874 – 971 d; S2) und (b) vor und (60 min) nach der Spülung	115

Abbildung 62: Konzentrationsverlauf der organischen Trockensubstanz (oTS) pro Filterbettvolumen in Abhängigkeit der (a) Filterbetttiefe (für S1) sowie (b) Spülhäufigkeit ($h_{\text{Spülung},\emptyset}$; für S2, S4, S6).....	117
Abbildung 63: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen der Aktivkohleoberfläche von Hydrarffin AR (a) vor dem Einsatz in den GAK-Filtern (S1) sowie nach 652 d (präpariert mittels Trocknung bei 65 °C und Gefriertrocknung) über die Filterbetttiefe bei (b) 0 m – 1 m, (c) 1,0 m – 2,5 m und (d) 2,5 m – 4 m	119
Abbildung 64: Abundanz von Resistenzgenen im Zu- und Ablauf von Aktivkohlefiltern mit einer (a) Tuchfiltration (TF) und (b) Mikrofiltration (MF) als Vorbehandlungsstufe	120
Abbildung 65: Verlauf der (a, c) Zu- und Ablaufwerte und (b, d) relativen Entfernung des (a, b) gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC) und (c, d) spektralen Absorptionskoeffizienten (SAK_{254nm}) sowie (d) spezifischen Absorptionskoeffizient (SUVA) über die DOC-Beladung von Hydrarffin AR bei $EBCT = 24,2 \pm 1,8$ min (S2)	121
Abbildung 66: Verlauf der Fraktionierung unterschiedlicher Größenfraktionen (I \approx 20 – 36 min; II \approx 36 – 46 min; III \approx 46 – 50 min; IV \approx 50 – 56 min; V > 56 min) aus UV_{254nm} -Detektion in Abhängigkeit der DOC-Beladung im Verhältnis zur Fraktionierung im Zulauf und unter Berücksichtigung verschiedener Leerbettkontaktzeiten (EBCT) für Hydrarffin AR (S1, S2, S4, S6).....	122
Abbildung 67: Zusammenhang des Verdünnungseffektes charakterisiert anhand (a) der Leitfähigkeit (LF) und Q/Q_{max} auf (b) die Sauerstoffzehrung (ΔO_2) und die Konzentration sowie Entfernung organischer Summenparameter am Beispiel des spektralen Absorptionskoeffizienten (SAK_{254nm}) in bGAK-Filtern (S4) bei verschiedenen Temperaturen.....	124
Abbildung 68: Durchbruchverhalten von organischen Spurenstoffen (a) BTA, (b) CBZ, (d) DCF und (c) ASP in Abhängigkeit der DOC-Beladung sowie (e) CUR und (f) BV (S2: Hydrarffin AR, $EBCT = 24,2 \pm 1,8$ min, $t_{\text{Betrieb}} = 974$ d).....	126
Abbildung 69: Durchbruchverhalten von organischen Spurenstoffen (a) PMD, (b) CST, (c) GPT und (d) OPN in Abhängigkeit der DOC-Beladung sowie (e) CUR und (f) BV (S2: Hydrarffin AR, $EBCT = 24,2 \pm 1,8$ min, $t_{\text{Betrieb}} = 974$ d).....	127
Abbildung 70: Schematische Darstellung von Einflussfaktoren der DOC-Beladung in Kombination mit der relativen Spurenstoffentfernung sowie exemplarisch ausgewählter Substanzen (a) BTA, CST, (b) MET, PMD und (c) GPT, IBS	129
Abbildung 71: (a) äquivalente Aktivkohledosis (CUR) für Hydrarffin AR und Hydrarffin CC plus für ausgewählte organische Spurenstoffe zur Einhaltung des (b) Abbruchkriteriums (c/c_0) mindestens $c/c_0 = 0,2 \pm 0,02$..	130
Abbildung 72: Vergleich der momentanen und integralen Auswertung der Durchbruchkurve von (a) CBZ, (b) CST, (c) DCF und (d) IBS für Hydrarffin AR bei $EBCT = 24,2 \pm 1,8$ min (S2) in Abhängigkeit der DOC-Beladung sowie dem Vergleich (e) zur Ausnutzungsrate (CUR) und (f) den durchgesetzten Bettvolumen (BV)	132
Abbildung 73: (a) Zulaufkonzentrationen (c_0) sowie Durchbruchkurven von ausgewählten organischen Spurenstoffen (SMX, GPT, DCF), dem spektralen Absorptionskoeffizienten (SAK_{254nm}), einer Summe von Spurenstoffen (ΣS : Amisulprid, Benzotriazol, Candesartan, Carbamazepin, Citalopram, Diclofenac, Irbesartan, Metoprolol, Summe 4.5-Methyl-1H-benzotriazol, Venlafaxin) und den durchgesetzten Bettvolumen (BV) in Abhängigkeit der Betriebszeit (t_{Betrieb}) und (b) die behandelten BV im Vergleich zur DOC-Beladung sowie (c) die stoffspezifische Entfernung in Abhängigkeit der Leerbettkontaktzeit (EBCT) ab $BV > 15.000 \text{ m}^3/\text{m}^3$ nach Fundneider und Lackner (2019)	133
Abbildung 74: Hinweise zur Auslegung von GAK-Filtern mit und ohne Vorbehandlung (zur Feststoffentfernung) für die Entfernung von organischen Spurenstoffen im Ablauf kommunaler Kläranlagen.....	137
Abbildung 75: Schematischer Aufbau der Filtersäulen (a) S1 und (b) S2 bis S6	172

Abbildung 76: Einwohnerspezifische Frachten ausgewählter Spurenstoffe im Kläranlagenablauf basierend auf Wochen-Mischproben im Untersuchungszeitraum von März 2017 bis Dezember 2018.....	175
Abbildung 77: Korrelationsmatrix (dargestellt nach der Reihenfolge der Hauptkomponentenanalyse) zwischen der relativen Entfernung (c/c_0) einzelner Spurenstoffen aus dem Datensatz BfG (64 Variablen, 54 Observationen (S1, S2, S4) und $n \geq 20$) für (biologisch wirksame) granulierten Aktivkohlefilter mit Hydrarffin AR	175
Abbildung 78: Zusammenhang der relativen SAK_{254nm} - und ΣS -Entfernung in Abhängigkeit (a) des Analyselabors (in Kombination mit der Bestimmungsgrenze) und (b) der Aktivkohle	176
Abbildung 79: CSB-Konzentrationen im Ablauf der Nachklärung und Tuchfiltration basierend auf 24-Stunden-Mischproben für die eingesetzten Polstoffe (PES-14, PES-14-DW und UFH-12)	177
Abbildung 80: (a) Energiebedarf in Abhängigkeit der Feststoffflächenbelastung sowie (b) Spiegelliniendifferenz nach der Reinigung des Polstoffs über die Betriebstage ($t_{Betrieb}$) für die Saugbalken Typ 1 und Typ 2	177
Abbildung 81: Abundanz von fakultativ-pathogenen Bakterien (a, b, d) und Resistenzgenen (c) im Zu- und Ablauf der Filtrationsverfahren (a) Tuchfiltration mit Mikrofaser Polstoff PES-14 (TF), (b) Mikrofiltration (MF) und (c, d) Ultrafiltration (UF).....	178
Abbildung 82: Bewertung der relativen SAK_{254nm} -Entfernung für Hydrarffin AR (S2) und Hydrarffin CC plus (S3) basierend auf (a) Betriebszeit ($t_{Betrieb}$), (b) durchgesetzte Bettvolumen (BV) und (c) DOC-Beladung (q)	179
Abbildung 83: Einfluss der Leerbettkontaktzeit (EBCT) auf die DOC-Beladung (q) bis zu verschiedenen Abbruchkriterien anhand (a) der mittleren Entfernung einer Summe von Spurenstoffen (ΣS : Amisulprid, Benzotriazol, Candesartan, Carbamazepin, Citalopram, Diclofenac, Irbesartan, Metoprolol, Summe 4.5-Methyl-1H-benzotriazol, Venlafaxin) und (b) des spektralen Absorptionskoeffizienten (SAK_{254nm}) sowie die Beladung in Abhängigkeit der (c) durchgesetzten Bettvolumen (BV) respektive (d) CUR für Hydrarffin CC plus.....	179
Abbildung 84: Verlauf der (a) Zu- und Ablaufwerte und (b) relativen Entfernung des Dissolved Organic Carbon (DOC) über die DOC-Beladung von Hydrarffin CC plus bei $EBCT = 24,0 \pm 2,6$ min (S3)	180
Abbildung 85: Verlauf der (a) Zu- und Ablaufwerte und (b) relativen Entfernung des gelösten Chemischen Sauerstoffbedarfs (sCSB) über die DOC-Beladung von Hydrarffin AR bei $EBCT = 24,0 \pm 2,4$ min (S2).....	180
Abbildung 86: Adsorptionsisotherme von Hydrarffin AR als Frischkohle sowie nach dem Betrieb bei verschiedenen DOC-Beladungen (q) und Leerbettkontaktzeiten (EBCT) mit Kläranlagenablauf bei zwei verschiedenen DOC-Ausgangskonzentrationen (DOC_0)	180
Abbildung 87: Verlauf der Fraktionierung unterschiedlicher Größenfraktionen (I $\approx 27 - 35$ min; II $\approx 35 - 46$ min; III $\approx 46 - 50$ min; IV $\approx 50 - 56$ min; V > 56 min) aus DOC-Detektion sowie des hydrophoben Dissolved Organic Carbon (hDOC) in Abhängigkeit der DOC-Beladung im Verhältnis zur Fraktionierung im Zulauf und unter Berücksichtigung verschiedener Leerbettkontaktzeiten (EBCT) für Hydrarffin AR (S1, S2, S4, S6)	181
Abbildung 88: Verlauf der (a, c, e) relativen Entfernung sowie Ablaufkonzentration (b, d, f) für (a, b) BTA, (c, d) CST und (e, f) DCF in Abhängigkeit der DOC-Beladung in zwei Abschnitten des Aktivkohlefilterbetts bei gleicher Leerbettkontaktzeit von 12 min für Hydrarffin AR (S2)	182
Abbildung 89: (a) Momentane und (b) integrale Auswertung der DOC-Durchbruchskurven in Abhängigkeit der DOC-Beladung sowie der Leerbettkontaktzeit (EBCT).....	183
Abbildung 90: Sauerkonzentration (O_2) über die Filterbetttiefe (a) bei verschiedenen Abwassertemperaturen (T) sowie O_2 -Zulaufkonzentrationen ($t_{Betrieb}$: 874 – 971 d; S2) und (b) vor und (60 min) nach der Spülung	184
Abbildung 91: A-REM-Aufnahme der Aktivkohleoberfläche von Hydrarffin AR und Hydrarffin CC plus (a) vor dem Einsatz in den halbtechnischen Filtern (S2 – S6) (präpariert mittels Trocknung bei 65 °C und Gefriertrocknung) bei verschiedenen Leerbettkontaktzeit (EBCT) sowie Betriebstagen ($t_{Betrieb}$).....	185

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Zusammenstellung gelöster reaktiver Phosphorkonzentrationen (sRP) im Zu- und Ablauf einer nachgeschalteten Fällungsstufe unter Angabe des Fällmittels sowie des β -Wertes	16
Tabelle 2: Übersicht der verwendeten Filtermedien im Bereich der Tuchfiltration in Kombination mit Filtergeschwindigkeit (v_F), Rückspülwassermenge (Q_{RS}) sowie der Zu- und Ablaufkonzentration der abfiltrierbaren Stoffe (AFS) und Gesamt-Phosphor (TP).....	21
Tabelle 3: Einflussfaktoren der flüssigen Phase auf die adsorptive Spurenstoffentfernung mittels Aktivkohle nach Cloirec et al. (2006), Menéndez-Díaz et al. (2006), Pöpel et al. (1988a), Sontheimer et al. (1985) und Worch (2012)	28
Tabelle 4: Einflussfaktoren des Adsorbens auf die adsorptive Spurenstoffentfernung mittels Aktivkohle nach Cloirec et al. (2006), Menéndez-Díaz et al. (2006), Pöpel et al. (1988a), Sontheimer et al. (1985) und Worch (2012)	29
Tabelle 5: Einflussfaktoren des Adsorptivs auf die adsorptive Spurenstoffentfernung mittels Aktivkohle nach Cloirec et al. (2006), Menéndez-Díaz et al. (2006), Pöpel et al. (1988a), Sontheimer et al. (1985) und Worch (2012)	29
Tabelle 6: Kennwerte für die Auslegung von Aktivkohlefiltern nach Worch (2012), Sontheimer et al. (1985), Tchobanoglous et al. (2014), DWA (2019b) und Letterman (1999)	31
Tabelle 7: Charakteristika und Betriebsbedingungen der Filtrationsverfahren.....	44
Tabelle 8: Charakteristika und Betriebseinstellung der Aktivkohlefilter.....	45
Tabelle 9: Spülprogramm der Aktivkohlefilter im halb- und großtechnischen Maßstab.....	46
Tabelle 10: Charakteristika der untersuchten Aktivkohlen	47
Tabelle 11: Übersicht der eingesetzten Fällmittel in den Laborversuchen und im großtechnischen Maßstab	48
Tabelle 12: Charakteristika des Kläranlagenablaufs anhand von 24-Stunden-Mischproben über den Zeitraum des Betriebes der Tuch- und Membranfiltration (02/17-12/18, $\sum t_{\text{Betrieb}}$: 670 d).....	59
Tabelle 13: Ableitung von Indikatoren und Surrogatparametern zur Abbildung der Entfernung von Spurenstoffen (maßgeblich Ausgangssubstanzen) basierend auf zwei Datensätzen für (biologisch wirksame) granulierten Aktivkohlefilter mit Hydrarffin AR unter Berücksichtigung der Pearson-Korrelation sowie t-Tests	73
Tabelle 14: Zusammenfassung der relativen SAK _{254nm} -Abnahme bei einer 80 %igen Entfernung von einer Summe von Substanzen sowie ausgewählten Spurenstoffen durch Aktivkohlefilter mit Hydrarffin AR (S1, S2, S4; $t_{\text{Betrieb,max}}$: 974d).....	77
Tabelle 15: Übersicht der Betriebszeit bis zur ersten Spülung ($t_{1. \text{ Spülung}}$), Betriebszeit der Filter (t_{Betrieb}), Anzahl der Spülungen ($n_{\text{Spülung}}$), durchschnittlichen Spülhäufigkeit ($h_{\text{Spülung},0}$), sowie der spezifischen Spülwassermenge (spez. $Q_{\text{Spülung}}$) in Abhängigkeit der Aktivkohlefilter (S1 – S6) respektive der Vorbehandlung (siehe Tabelle 7)	111
Tabelle 16: Adsorbierbarkeit von organischen Spurenstoffen mittels Aktivkohle nach DWA (2019b) und Rizzo et al. (2019)	170
Tabelle 17: Übersicht der Leerbettkontaktzeit (EBCT), Filtergeschwindigkeit (v_F), Dissolved Organic Carbon (DOC) im Zulauf sowie der verwendeten Aktivkohle in halb- und großtechnischen Untersuchungen inklusive Verfahrenskombination modifiziert nach Fundneider, Matthies, et al. (2019) und Fundneider, Herrling, et al. (2018)	171
Tabelle 18: Charakteristika der zusätzlich verwendeten Aktivkohlen für die Schnellfilterversuche nach den Herstellerangaben siehe JC (2016b) und JC (2016a)	172
Tabelle 19: Verwendete Küvetten-Tests von Hach Lange GmbH inklusive Messbereich.....	172

Tabelle 20: Übersicht der analysierten Spurenstoffe (Ausgangssubstanzen) durch die Hochschule Fresenius (HSF) und Bundesanstalt für Gewässerkunde (BfG) mit Bestimmungsgrenze und CAS-Nummer von SciFinder (2020)	173
Tabelle 21: Übersicht der analysierten Spurenstoffe (Transformationsprodukte) durch die Hochschule Fresenius (HSF) und Bundesanstalt für Gewässerkunde (BfG) mit Bestimmungsgrenze und CAS-Nummer von SciFinder (2020)	174
Tabelle 22: Ableitung von Indikatoren und Surrogatparametern zur Abbildung der Entfernung von Spurenstoffen (Transformationsprodukte) basierend auf zwei Datensätzen für (biologisch wirksame) granulierten Aktivkohlefilter mit Hydraffin AR unter Berücksichtigung des Pearson-Korrelation sowie t-Tests.....	176
Tabelle 23: Betriebsweise der Spülung der Aktivkohlefilter	183

Anhang

Abschnitt 2 – Grundlagen

Tabelle 16: Adsorbierbarkeit von organischen Spurenstoffen mittels Aktivkohle nach DWA (2019b) und Rizzo et al. (2019)

sehr gut/ gut adsorbierbar	mittel/mäßig adsorbierbar	kaum/nicht adsorbierbar
Amisulprid	Iopamidol	Gabapentin
Azithromycin	Iopromid	Metformin
Carbamazepin	Mecoprop	Glyphosat
Citalopram	Sulfamethoxazol	AMPA
Clarithromycin	Valsartan	Melamin
Diclofenac	Candesartan	EDTA
Erythromycin	4-Formylamioantipryin	Acesulfam
Hydrochlorothiazid	Primidon	Amidotrizesäure
Irbesartan		
Metoprolol		
Venlafaxin		
Tramadol		
Benzotriazol		
4-/5-Methylbenzotriazol		
17-alpha-Ethinylestradiol		
17-beta-Estradiol		
Estron		
AMPA	Aminomethylphosphonsäure ein Transformationsprodukt von Glyphosat	
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure	

Tabelle 17: Übersicht der Leerbettkontaktzeit (EBCT), Filtergeschwindigkeit (v_F), Dissolved Organic Carbon (DOC) im Zulauf sowie der verwendeten Aktivkohle in halb- und großtechnischen Untersuchungen inklusive Verfahrenskombination modifiziert nach Fundneider, Matthies, et al. (2019) und Fundneider, Herrling, et al. (2018)

Referenz	Verfahren	EBCT [min]	v_F [m/h]	DOC ₀ [mg/l]	Aktivkohle	Bemerkung
Böhler et al. (2013)	NK+GAK	15	4	7,0	Norit GCN 830 (1,4 – 2,36 mm)	Spülprogramm; Parallelversuche: Ozon
Piron et al. (2007)	NK+GAK	20	2,25 – 3	10,8 *	Norit GAC 830 P (0,6 – 2,4 mm)	Parallelversuche: PAK+UF
Van Betuw et al. (2010)	NK+GAK	20	5	13 *	Norit WFD 830 (8 x 30 mesh)	Spülprogramm
Menkveld et al. (2009)	NK+GAK	10,5	10	n. a.	Norit GAC 610 (6 x 12 mesh)	Phosphorentfernung
Dekker et al. (2013)	NK+GAK	10,5	n. a.	n. a.	n. a.	
Jekel, Altmann, et al. (2016)	NK+GAK	14 – 20	5,8	11,2	Epibon A (8 x 30 mesh)	Parallelversuche: PAK, Ozon, UV; Spülprogramm
Bornemann et al. (2015), Kolisch et al. (2017)	NK+GAK	23	1,8 – 7,1	7,7	Hydrafraff AR (8 x 40 mesh)	Parallelversuche: PAK; Parallelschaltung
Benstöm et al. (2014)	NK+GAK	11 – 14	7,5 – 14	14,4 – 16,6	CSC HCR 700 (8 x 30 mesh) Norit NRS GA (8 x 30 mesh)	LC-OCD; Parallelschaltung; Spülprogramm
McArdell et al. (2020)	NK+GAK	24; 36	3 – 8,5	4,3 – 18,4	4 verschiedenen Produkte	Parallelversuche: Ozon
Bitterwolf et al. (2017), Hernandez et al. (2020)	NK+GAK	12,6 – 26,5	3,6 – 7,6	5,5 (3 – 8)	AquaSorb 5010 (8 x 16 mesh)	Parallelversuche: Ozon; SAK-Sonden
Kårelid et al. (2017)	NK+GAK	57; 61	2,4 – 2,6	8,4	5 verschiedenen Produkte	Parallelversuche: PAK
Benstöm (2017)	NK+GAK	14; 31	5	6,9	Hydrafraff AR (8 x 40 mesh) AquaSorb 5000 (8 x 30 mesh)	LC-OCD; RSSCT Spülintervall: 1 d
		14	6,7	15,2	Norit NRS GA (8 x 30 mesh)	Spülintervall: 0,2 d
Knopp, Yang, et al. (2016)	NK+GAK NK+MF+GAK	8,3 – 25,4	6 – 9	6,6	Hydrafraff XC 30 (8 x 30 mesh)	Frischkohle & Reaktivat Parallelversuche: PAK+MF
Bourgin et al. (2018)	NK+F+GAK	14	n. a.	3,5 – 6,0	Cyclecarb 401 (0,425-2,36 mm)	Parallelversuche: Ozon
Kårelid et al. (2017)	NK+F+GAK	21; 30	5; 6	9,4	5 verschiedenen Produkte	Parallelversuche: PAK
		29; 46	3,3; 5,1	8,8		
Benstöm (2017) , Benstöm et al. (2014)	NK+F+GAK	16; 33	3,4	14,2	Norit NRS GA (8 x 30 mesh)	LC-OCD; Spülintervall: 44 d
Bornemann et al. (2012)	NK+F+GAK	16 – 33	7,5 – 14	14	CSC HCR 700 (8 x 30 mesh) Norit NRS GA (8 x 30 mesh)	Parallelversuche: PAK; RSSCT; Versuche mit Tuchfiltration
Merkel et al. (2015)	NK+F+GAK	20; 40	3,5; 7	14,4 – 16,6	AquaSorb 5000 (8 x 30 mesh)	Spülprogramm; CSB- Beladung
Piron et al. (2007)	NK+F+GAK	20	2,25 – 3	8,4 *	Norit GAC 830 P (0,6 – 2,4 mm)	Parallelversuche: PAK+UF
Van Betuw et al. (2010)	NK+F+GAK	20	5	7,8 *	Norit WFD 830 (8 x 30 mesh)	Spülprogramm
Bornemann et al. (2015)	NK+F+GAK	23	1,8 – 8,8	7,7	Hydrafraff AR (8 x 40 mesh)	Parallelversuche: PAK; Parallelschaltung
Jekel, Altmann, et al. (2016)	NK+F+GAK	10 – 20	6	n. a.	Epibon A (8 x 30 mesh)	Parallelversuche: PAK, Ozon, UV; Spülprogramm
Nahrstedt et al. (2014)	NK+F+GAK	75	1,5 – 2	15	AquaSorb 5000 (8 x 30 mesh)	
Nahrstedt et al. (2017)	NK+F+GAK	33	6	14,7	Hydrafraff AR (8 x 40 mesh)	
Knopp et al. (2015), Ternes et al. (2017), Knopp, Prasse, et al. (2016)	NK+O ₃ +GAK	31; 34	3,9; 4,6	10,1 – 10,7	Epibon A (8 x 30 mesh)	Dosis: 0,87 – 0,98 gO ₃ /gDOC
McArdell et al. (2020)	NK+O ₃ +GAK	24; 36	3 – 8,5	4,3 – 18,4	4 verschiedenen Produkte	Dosis: 0,2 – 0,4 gO ₃ /gDOC
Bitterwolf et al. (2017), Hernandez et al. (2020)	NK+O ₃ +GAK	12,6 – 26,5	3,6 – 7,6	5,5	AquaSorb 5010 (8 x 16 mesh)	Dosis: 0,2 – 0,4 gO ₃ /gDOC
Rödel et al. (2019)	NK+O ₃ +GAK	27	8	5,8	AquaSorb 2000 (8 x 30 mesh)	Dosis: 0,6 – 0,8 gO ₃ /gDOC; SAK-Sonden
Bourgin et al. (2018)	NK+O ₃ +GAK	14,5	n. a.	3,5 – 6,0	Cyclecarb 401 (0,425 – 2,36 mm)	HRT _{O₃} : 13 – 43 min Parallelversuche: GAK
		18	n. a.	3,5 – 6,0	Norit GCN 830 (1,4 – 2,36 mm)	HRT _{O₃} : 13 – 43 min vorbeladene Aktivkohle
Wieland et al. (2014)	SBR+O ₃ +GAK	15	n. a.	12,6	n. a.	UV-Nachbehandlung; Dosis: 1,20 gO ₃ /gDOC
*	Annahme: CSB/DOC = 2,5	F	Nachgeschaltete Filtration ausgeführt z.B. als Tuch- oder Sandfiltration			
n. a.	nicht angegeben	MBR	Membranbioreaktor			
NK	Konventionelle Nachklärung	MF	Mikrofiltration			
GAK	Aktivkohlefilter	O ₃	Ozonung			

Abschnitt 3 – Material und Methoden

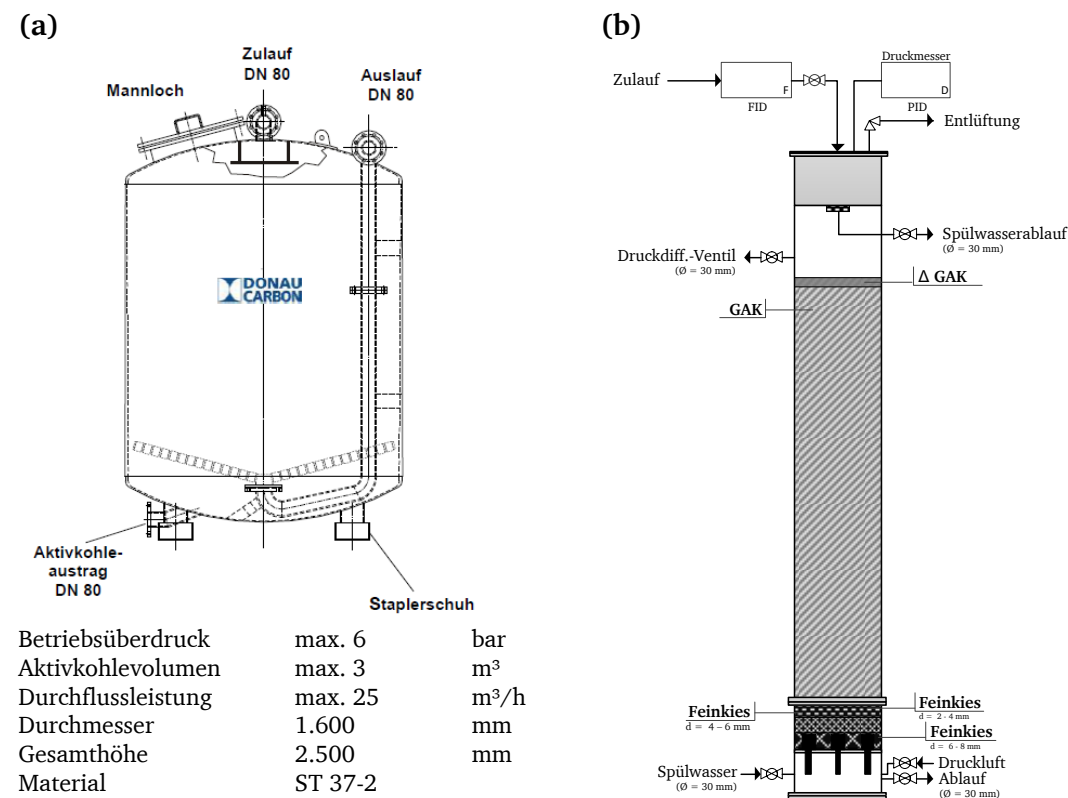


Abbildung 75: Schematischer Aufbau der Filtersäulen (a) S1 und (b) S2 bis S6

Tabelle 18: Charakteristika der zusätzlich verwendeten Aktivkohlen für die Schnellfilterversuche nach den Herstellerangaben siehe JC (2016b) und JC (2016a)

#		AquaSorb 2000	AquaSorb 5000	AquaSorb 6300
Rohstoff		Steinkohle	Lignit	Steinkohle
Körnung	mesh	8 x 30	8 x 30	8 x 30
mittlerer Korndurchmesser	mm	1,4	1,4	1,4
Jodadsorption	mg/g	1.000	1.100	970
BET-Oberfläche	m ² /g	950	1.200	1.000
Schüttdichte	kg/m ³	520	320	520
Mikroporen	cm ³ /g	0,30	0,22	0,35
Mesoporen	cm ³ /g	0,27	0,59	0,2
Makroporen	cm ³ /g	0,30	0,97	0,38

Tabelle 19: Verwendete Küvetten-Tests von Hach Lange GmbH inklusive Messbereich

Parameter	Küvetten-Test-Nr.	Messbereich
TP, sRP, sTP	LCK 349	0,05 – 1,5 mg/l (0,01 – 0,5 mg/l) ^(*)
CSB, sCSB	LCK 1414	5 – 60 mg/l
TOC, DOC	LCK 385	3 – 30 mg/l
NH ₄ -N	LCK 304	0,015 – 2 mg/l
NO ₃ -N	LCK 339	0,23 – 13,5 mg/l
NO ₂ -N	LCK 341	0,015 – 0,6 mg/l
(*) Spur Küvetten-Test		

Tabelle 20: Übersicht der analysierten Spurenstoffe (Ausgangssubstanzen) durch die Hochschule Fresenius (HSF) und Bundesanstalt für Gewässerkunde (BfG) mit Bestimmungsgrenze und CAS-Nummer von SciFinder (2020)

#	Substanz		CAS-Nummer	Bestimmungsgrenze [µg/l]	
				BfG	HSF
1	Acesulfam	E950	33665-90-6	0,040	0,04
2	Acyclovir	ACY	59277-89-3	0,050	
3	Aliskiren	ALK	173334-57-1	0,010	
4	Amidotrizoesäure	ATS	117-96-4	0,050	0,1
5	Amisulprid	ASP	71675-85-9	0,005	0,04
6	Atenolol	ATL	29122-68-7	0,020	
7	Azithromycin	ATM	83905-01-5	0,010	
8	Benzotriazol	BTA	95-14-7	0,050	0,04
9	Bezafibrat	BZF	41859-67-0	0,010	0,04
10	Bicalutamid	BLT	90357-06-5	0,002	
11	Candesartan	CST	139481-59-7	0,005	0,04
12	Carbamazepin	CBZ	298-46-4	0,005	0,04
13	Carbendazim	CBE	10605-21-7	0,005	
14	Cetirizin	CEZ	83881-51-0	0,002	
15	Chlorothiazid	CTZ	58-94-6	0,010	
16	Citalopram	CTP	59729-33-8	0,005	0,04
17	Clarithromycin	CTM	81103-11-9	0,005	
18	Climbazol	CLZ	38083-17-9	0,005	
19	Clopidogrel	CLG	113665-84-2	0,002	
20	Coffein	COFI	58-08-2	0,050	
21	Denatonium	DNT	47324-98-1	0,005	
22	Diclofenac	DCF	15307-86-5	0,020	0,04
23	Diuron	DIR	330-54-1	0,005	
24	Fexofenadin	FFD	83799-24-0	0,002	
25	Flecainid	FCD	54143-55-4	0,002	
26	Fluconazol	FCZ	86386-73-4	0,005	
27	Furosemid	FSM	54-31-9	0,010	0,06
28	Gabapentin	GPT	60142-96-3	0,010	0,06
29	Hydrochlorothiazid	HCT	58-93-5	0,010	
30	Ibuprofen	IBU	15687-27-1	0,020	0,1
31	Iohexol	IHO	66108-95-0		0,2
32	Iomeprol	IMP	78649-41-9	0,050	0,1
33	Iopamidol	IPM	60166-93-0	0,050	0,1
34	Iopromid	IPD	73334-07-3	0,050	0,1
35	Irbesartan	IBS	138402-11-6	0,005	0,04
36	Lidocain	LDC	137-58-6	0,002	0,04
37	Mecoprop	MEP	93-65-2	0,010	
38	Metformin	MTF	657-24-9		0,04
39	Metoprolol	MET	51384-51-1	0,005	0,04
40	Naproxen	NPX	22204-53-1		0,04
41	Olmesartan	OST	144689-24-7	0,010	
42	Oxcarbazepin	OCBZ	28721-07-5		0,04
43	Oxipurinol	OPN	2465-59-0		0,1
44	Paracetamol	PCM	103-90-2		0,04
45	Phenazon	PHZ	60-80-0		0,04
46	Phenytoin	PHT	57-41-0	0,005	
47	Primidon	PMD	125-33-7	0,020	0,04
48	Propiconazol	PCZ	60207-90-1	0,002	
49	Ranitidin	RTD	66357-35-5	0,020	0,04
50	Saccharin	SCR	81-07-2	0,020	
51	Sitagliptin	STG	486460-32-6	0,002	
52	Sotalol	STL	3930-20-9	0,020	
53	Sucralose	SCL	56038-13-2	0,100	
54	Sulfadiazin	SDZ	68-35-9		0,04
55	Sulfamethoxazol	SMX	723-46-6	0,020	0,04
56	Sulpirid	SPR	15676-16-1	0,005	
57	Summe 4.5-Methyl-1H-benzotriazol	Σ45BTA	29878-31-7; 136-85-6		0,04
58	Tebuconazol	TBC	107534-96-3	0,005	
59	Telmisartan	TMS	144701-48-4	0,005	0,04
60	Terbuthylazin	TBL	5915-41-3	0,002	
61	Terbutryn	TBT	886-50-0	0,002	
62	Tetraglym	TTG	143-24-8	0,010	
63	Torasemid	TSM	56211-40-6	0,005	
64	Tramadol	TMD	27203-92-5	0,010	0,04
65	Trimethoprim	TMP	738-70-5	0,010	0,04
66	Valsartan	VST	137862-53-4	0,010	0,04
67	Venlafaxin	VLF	93413-69-5	0,005	0,04
68	Xipamid	XPM	14293-44-8	0,005	

Tabelle 21: Übersicht der analysierten Spurenstoffe (Transformationsprodukte) durch die Hochschule Fresenius (HSF) und Bundesanstalt für Gewässerkunde (BfG) mit Bestimmungsgrenze und CAS-Nummer von SciFinder (2020)

#	Substanz	CAS-Nummer	Bestimmungsgrenze [$\mu\text{g/l}$]	
			BfG	HSF
1	4-Acetamidoantipyrine	4ATDT	83-15-8	0,04
2	4-Formamidoantipyrine	4FAA	1672-58-8	0,04
3	10,11-Dihydro-10,11-dihydroxycarbamazepine	CBZD	35079-97-1	0,010
4	10,11-Dihydro-10-hydroxycarbamazepine	LICBZ	29331-92-8	0,010
5	2OH-Carbamazepin	2OHCBZ	-	0,005
6	3OH-Carbamazepin	3OHCBZ	-	0,005
7	4-Hydroxydiclofenac	4HDCF	64118-84-9	0,04
8	Acetylsulfamethoxazol	ACSMX	21312-10-7	0,020
9	Atenololsäure	ATLS	56392-14-4	0,020
10	Carbamazepine 10,11-epoxide	CBZE	36507-30-9	0,04
11	Carboxy-Acyclovir	CACY	80685-22-9	0,100
12	Carboxy-Diclofenac	CDCF	-	0,005
13	ClimbazolTP	CLZTP	-	0,010
14	Clopidogrelsäure	CLGS	-	0,002
15	DEETSäure	DEETS	-	0,005
16	Desmethylvenlafaxin	DMVLF	-	0,04
17	DiclofenacLactam	DCFL	15362-40-0	0,005
18	Diethyltoluamid	DEET	134-62-3	0,005
19	Diphenhydramin	DPH	58-73-1	0,005
20	Flecainid meta-O-dealkylated	FCDO	83526-33-4	0,010
21	GabapentinLactam	GPTL	64744-50-9	0,010
22	N,NDDMCitalopram	NDDMCTP	-	0,010
23	N,ODDMTramadol	ODDMTMD	-	0,010
24	N,ODDMVenlafaxin	ODDMVLF	-	0,010
25	NDMCitalopram	NDMCTP	-	0,005
26	NDMDiphenhydramin	NDMDPH	-	0,005
27	NDMTramadol	NDMTMD	-	0,010
28	NDMVenlafaxin	NDMVLF	-	0,005
29	Norlidocain	NLDC	7728-40-7	0,010
30	ODMAmisulprid	ODMASP	-	0,005
31	ODMTramadol	ODMTMD	80456-81-1	0,010
32	ODMVenlafaxin	ODMVLF	-	0,010
33	Ranitidin S-oxide	RTDS	73851-70-4	0,050
34	Ritalinsäure	RLS	19395-41-6	0,020
35	Valsartansäure	VSTS	-	0,010

Abschnitt 4 – Untersuchung des Kläranlagenablaufs und Ableitung von Surrogatparametern

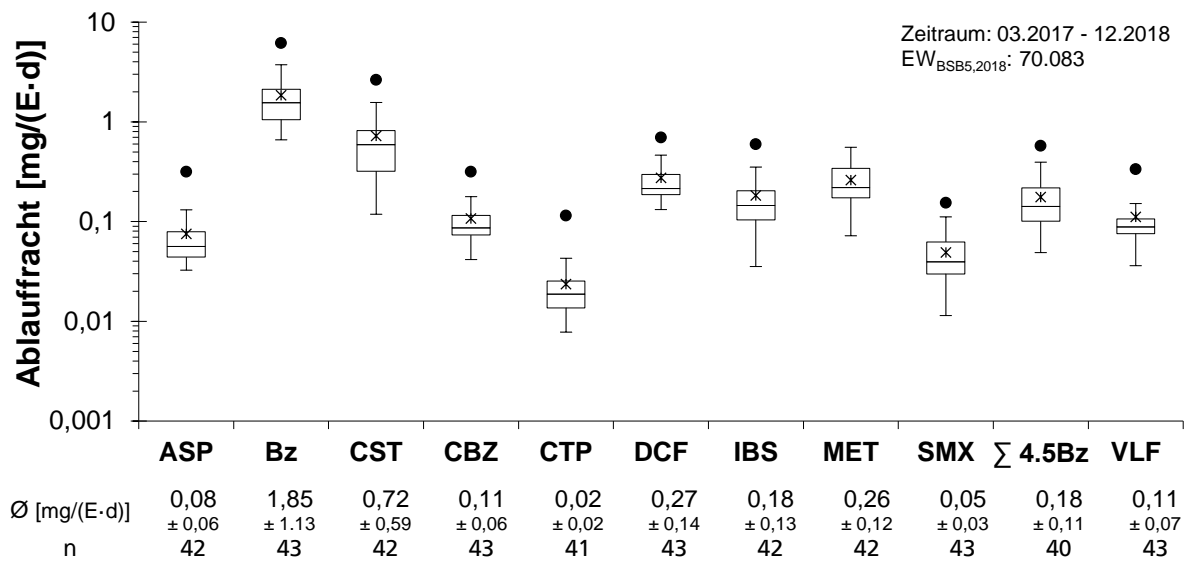


Abbildung 76: Einwohnerspezifische Frachten ausgewählter Spurenstoffe im Kläranlagenablauf basierend auf Wochen-Mischproben im Untersuchungszeitraum von März 2017 bis Dezember 2018

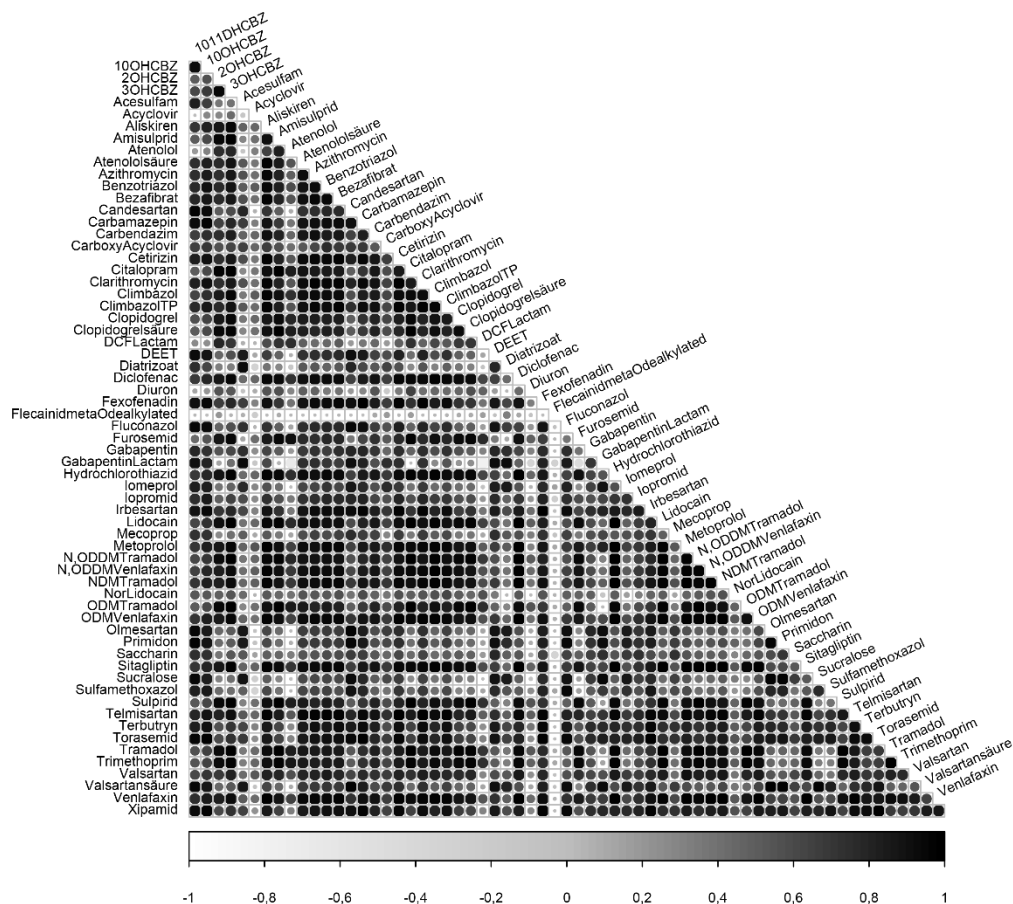


Abbildung 77: Korrelationsmatrix (dargestellt nach der Reihenfolge der Hauptkomponentenanalyse) zwischen der relativen Entfernung (c/c_0) einzelner Spurenstoffen aus dem Datensatz BfG (64 Variablen, 54 Observationen (S1, S2, S4) und $n \geq 20$) für (biologisch wirksame) granulierte Aktivkohlefilter mit Hydrffin AR

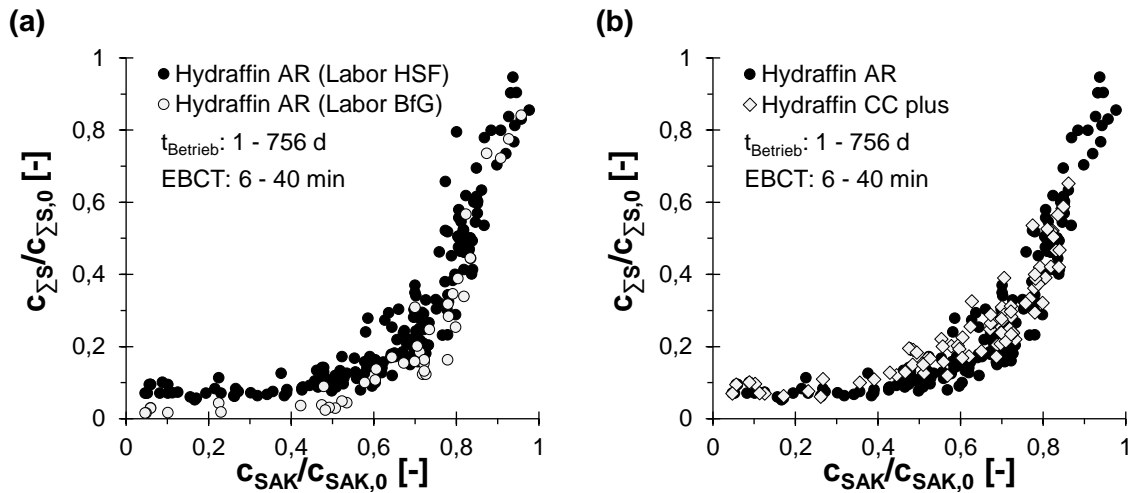


Abbildung 78: Zusammenhang der relativen SAK_{254nm}- und Σ S-Entfernung in Abhängigkeit (a) des Analyselabors (in Kombination mit der Bestimmungsgrenze) und (b) der Aktivkohle

Tabelle 22: Ableitung von Indikatoren und Surrogatparametern zur Abbildung der Entfernung von Spurenstoffen (Transformationsprodukte) basierend auf zwei Datensätzen für (biologisch wirksame) granulierte Aktivkohlefilter mit Hydraffin AR unter Berücksichtigung des Pearson-Korrelation sowie t-Tests

Indikator	Spurenstoffe	Datensatz	
Amisulprid	-	HSF ⁽²⁾	
	Clopidogrel, Clopidogrelsäure, ODMTramadol, N,ODDMTramadol, ODMVenlafaxin, N,ODDMVenlafaxin, 2OHCBZ, 3OHCBZ	BfG ⁽¹⁾	
Benzotriazol	-	HSF ⁽¹⁾	
	ClimbazolTP, N,ODDMTramadol, ODMVenlafaxin, 10OHCBZ	BfG ⁽¹⁾	
Candesartan	CBZD	HSF ⁽²⁾	
	GabapentinLactam, 1011DHCBZ, 10OHCBZ, Valsartansäure	BfG ⁽¹⁾	
Carbamazepin	CBZD, Licarbazipin	HSF ⁽¹⁾	
	ClimbazolTP, 1011DHCBZ, 10OHCBZ	BfG ⁽¹⁾	
Citalopram	-	HSF ^(BG)	
	Clopidogrel, Clopidogrelsäure, ODMTramadol, NDMTramadol, ODMVenlafaxin, N,ODDMVenlafaxin, 2OHCBZ, 3OHCBZ	BfG ⁽¹⁾	
Clarithromycin	-	HSF ^(NA)	
	ClimbazolTP, ODMVenlafaxin, 10OHCBZ	BfG ⁽¹⁾	
Diclofenac	-	HSF ⁽¹⁾	
	Atenololsäure, ClimbazolTP, Clopidogrel, Clopidogrelsäure, ODMTramadol, N,ODDMTramadol, NDMTramadol, ODMVenlafaxin, N,ODDMVenlafaxin	BfG ⁽¹⁾	
HCT	-	HSF ^(NA)	
	ClimbazolTP, Clopidogrel, Clopidogrelsäure, ODMTramadol, N,ODDMTramadol, NDMTramadol, ODMVenlafaxin, N,ODDMVenlafaxin, 3OHCBZ	BfG ⁽¹⁾	
Irbesartan	CBZD, Licarbazipin, DMVLF	HSF ⁽¹⁾	
	ClimbazolTP, 10OHCBZ	BfG ⁽¹⁾	
Metoprolol	DMVLF	HSF ⁽¹⁾	
	Atenololsäure, ClimbazolTP, Clopidogrelsäure, ODMTramadol, N,ODDMTramadol, NDMTramadol, ODMVenlafaxin, N,ODDMVenlafaxin	BfG ⁽¹⁾	
Σ45BTA	-	HSF ⁽¹⁾	
	-	BfG ^(NA)	
Venlafaxin	DMVLF	HSF ⁽¹⁾	
	Atenololsäure, ClimbazolTP, N,ODDMTramadol, NDMTramadol, ODMVenlafaxin, N,ODDMVenlafaxin	BfG ⁽¹⁾	
SAK _{254nm}	Licarbazipin, DMVLF	HSF ⁽³⁾	
	Atenololsäure, ClimbazolTP, Clopidogrelsäure, ODMTramadol, NDMTramadol, ODMVenlafaxin, N,ODDMVenlafaxin, 1011DHCBZ, 2OHCBZ, 3OHCBZ, 10OHCBZ, Valsartansäure	BfG ⁽³⁾	
Bereich	SAK: $c/c_0 \geq 0,15 - 1,0$; Spurenstoff: $c/c_0 \geq 0 - 1$	BG	$c < BG$
HSF	Spurenstoffe: 34 Variablen, 214 Observationen (S1, S2, S4) und $n \geq 50$ SAK _{254nm} : 35 Variablen, 214 Observationen (S1, S2, S4) und $n \geq 50$	NA (1)	nicht analysiert $R > 0,90$
BfG	Spurenstoffe: 64 Variablen, 54 Observationen (S1, S2, S4) und $n \geq 20$ SAK _{254nm} : 58 Variablen, 54 Observationen (S1, S2, S4) und $n \geq 15$	(2) (3)	$R > 0,85$ $R > 0,70$
HCT	Hydrochlorothiazid		
Σ45BTA	Summe 4- und 5-Methyl-1H-benzotriazol		
SAK _{254nm}	Spektraler Absorptionskoeffizient bei 254 nm		

Abschnitt 5 – Untersuchungen zur weitestgehenden Phosphor- und Feststoffentfernung

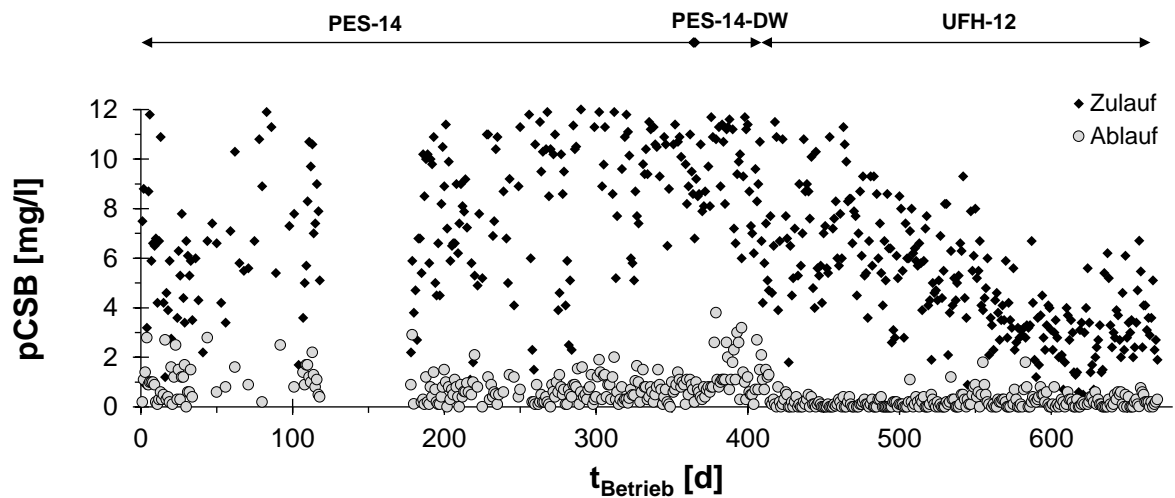


Abbildung 79: CSB-Konzentrationen im Ablauf der Nachklärung und Tuchfiltration basierend auf 24-Stunden-Mischproben für die eingesetzten Polstoffe (PES-14, PES-14-DW und UFH-12)

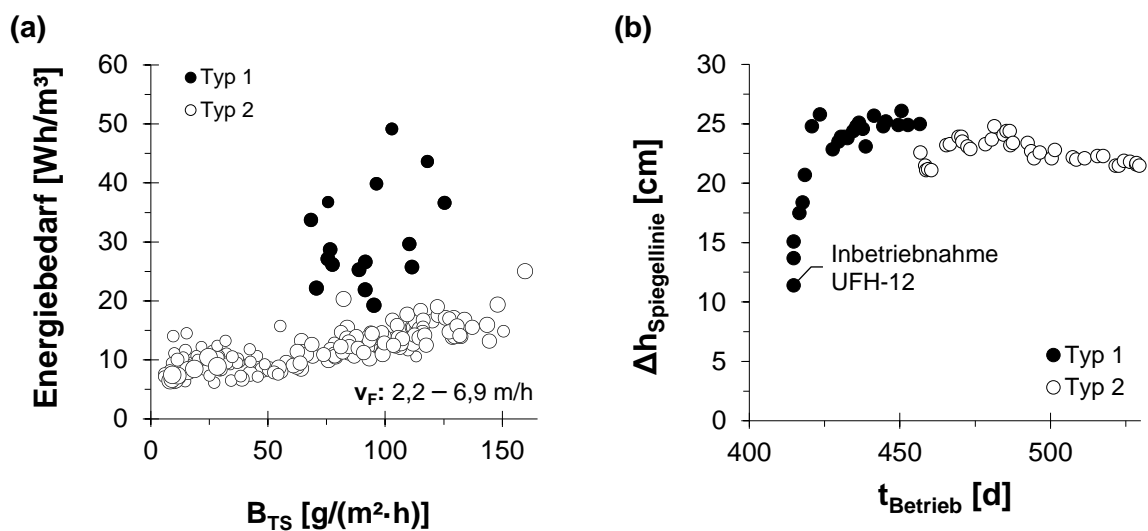


Abbildung 80: (a) Energiebedarf in Abhängigkeit der Feststoffflächenbelastung sowie (b) Spiegelliniendifferenz nach der Reinigung des Polstoffs über die Betriebsstage (t_{Betrieb}) für die Saugbalken Typ 1 und Typ 2

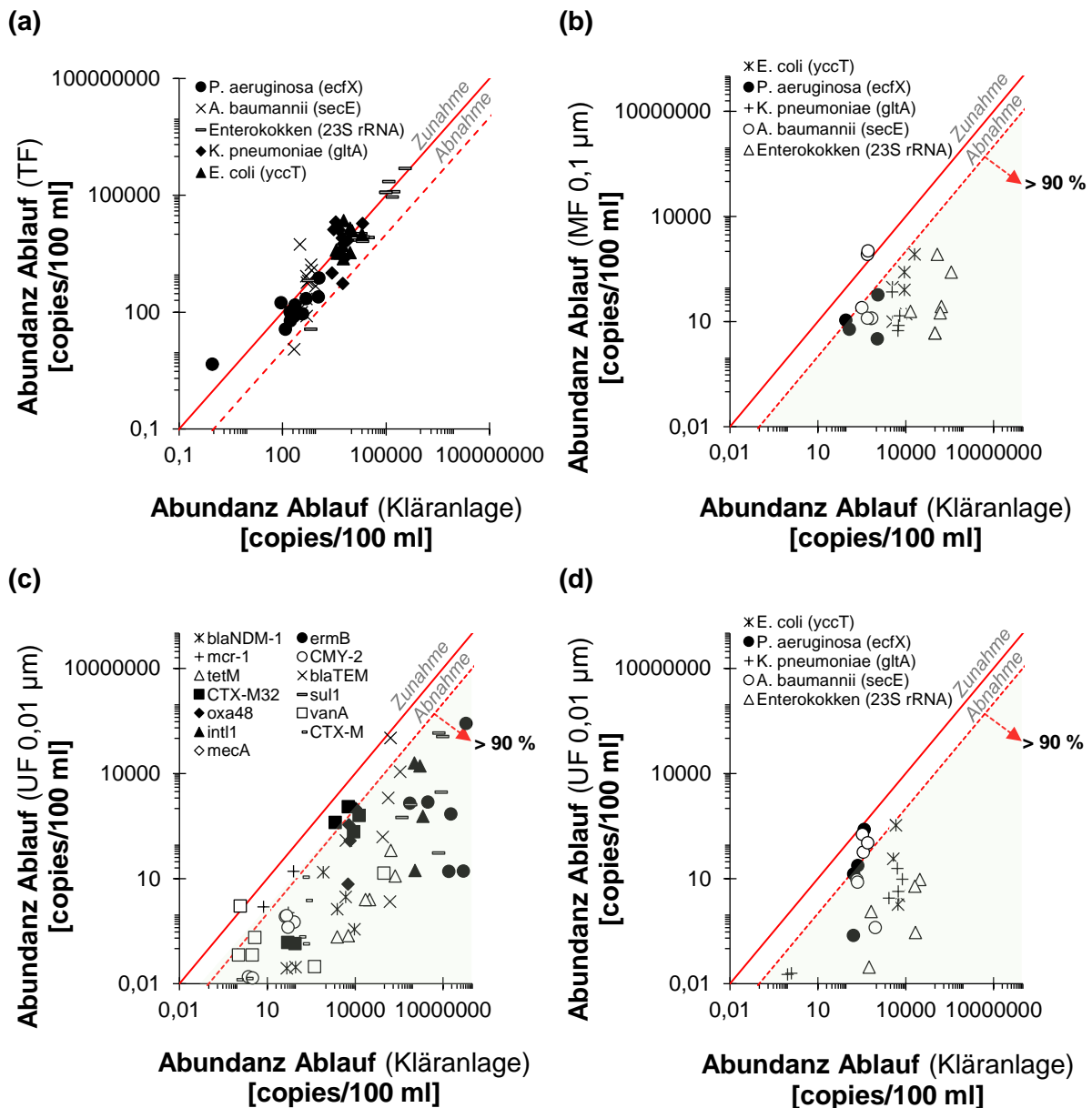


Abbildung 81: Abundanz von fakultativ-pathogenen Bakterien (a, b, d) und Resistenzgenen (c) im Zu- und Ablauf der Filtrationsverfahren (a) Tuchfiltration mit Mikrofaser Polstoff PES-14 (TF), (b) Mikrofiltration (MF) und (c, d) Ultrafiltration (UF)

Abschnitt 6 – Untersuchungen zur Aktivkohlefiltration

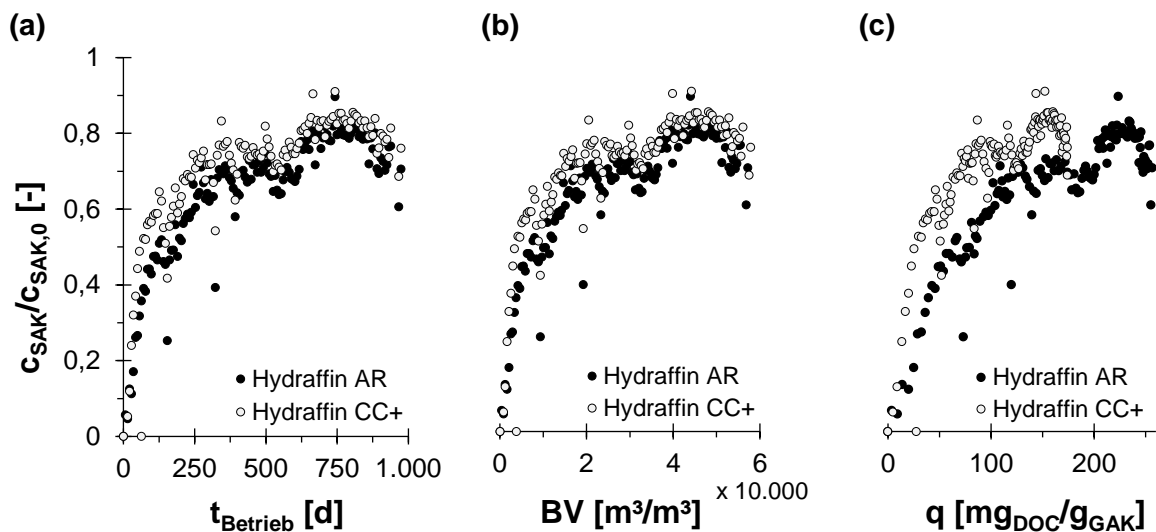


Abbildung 82: Bewertung der relativen SAK_{254nm}-Entfernung für Hydraffin AR (S2) und Hydraffin CC plus (S3) basierend auf (a) Betriebszeit (t_{Betrieb}), (b) durchgesetzte Bettvolumen (BV) und (c) DOC-Beladung (q)

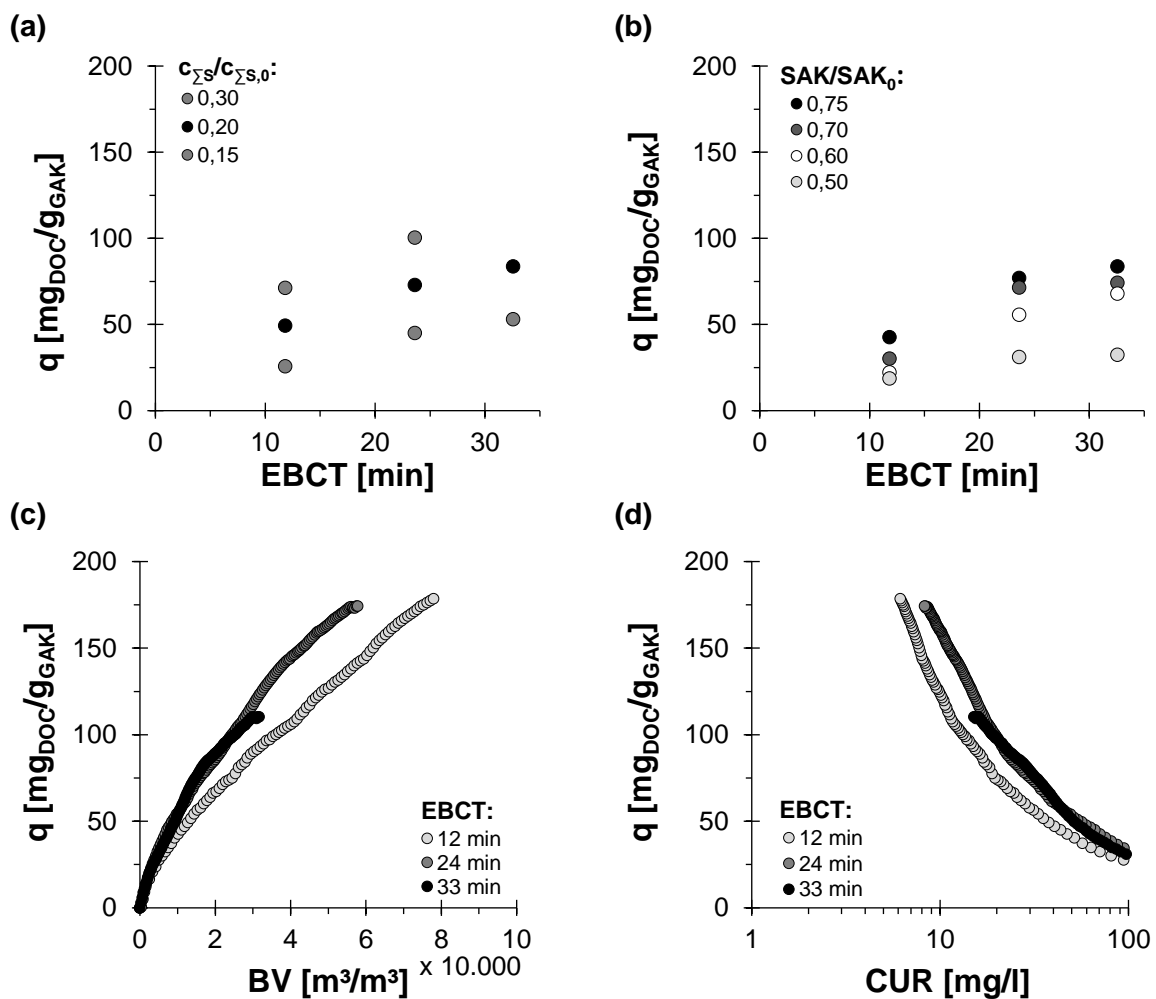


Abbildung 83: Einfluss der Leerbettkontaktzeit (EBCT) auf die DOC-Beladung (q) bis zu verschiedenen Abbruchkriterien anhand (a) der mittleren Entfernung einer Summe von Spurenstoffen (ΣS : Amisulprid, Benzotriazol, Candesartan, Carbamazepin, Citalopram, Diclofenac, Irbesartan, Metoprolol, Summe 4.5-Methyl-1H-benzotriazol, Venlafaxin) und (b) des spektralen Absorptionskoeffizienten (SAK_{254nm}) sowie die Beladung in Abhängigkeit der (c) durchgesetzten Bettvolumen (BV) respektive (d) CUR für Hydraffin CC plus

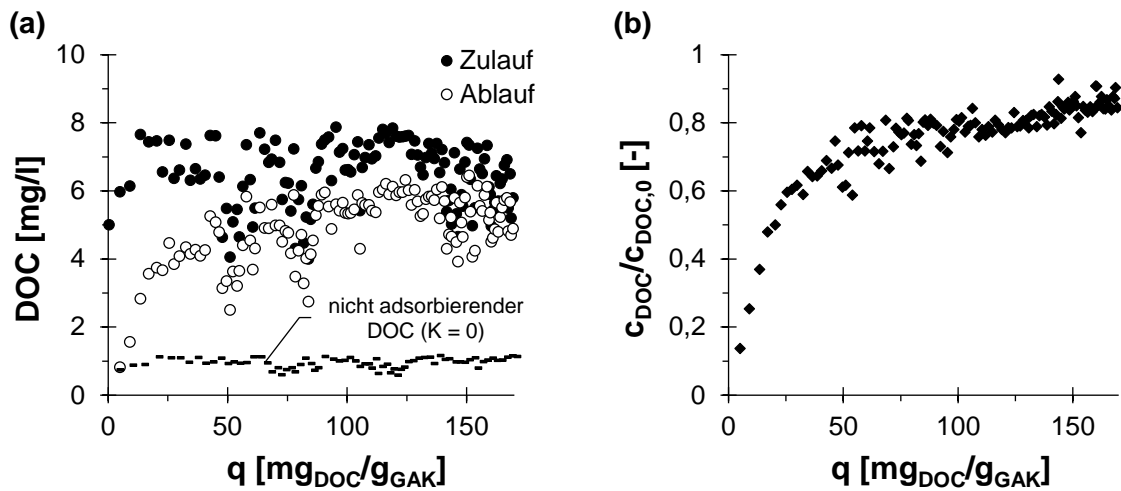


Abbildung 84: Verlauf der (a) Zu- und Ablaufwerte und (b) relativen Entfernung des Dissolved Organic Carbon (DOC) über die DOC-Beladung von Hydriffin CC plus bei EBCT = $24,0 \pm 2,6$ min (S3)

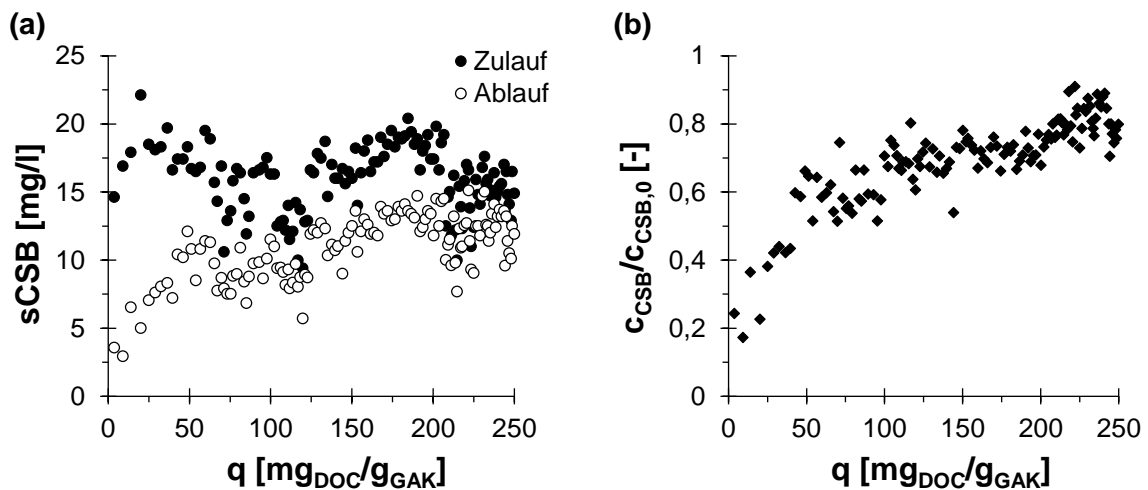


Abbildung 85: Verlauf der (a) Zu- und Ablaufwerte und (b) relativen Entfernung des gelösten Chemischen Sauerstoffbedarfs (sCSB) über die DOC-Beladung von Hydriffin AR bei EBCT = $24,0 \pm 2,4$ min (S2)

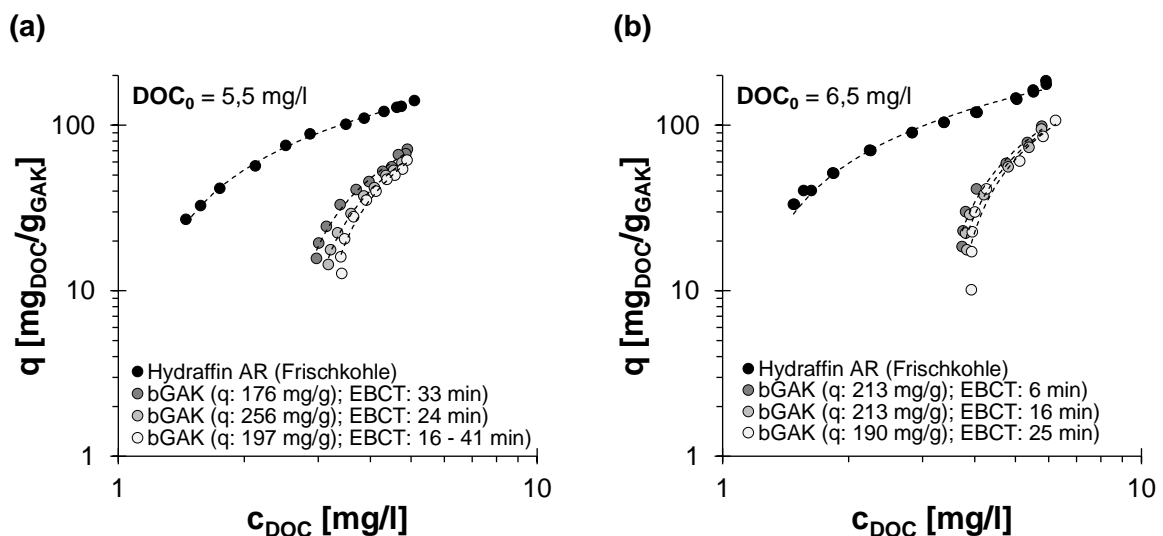


Abbildung 86: Adsorptionsisotherme von Hydriffin AR als Frischkohle sowie nach dem Betrieb bei verschiedenen DOC-Beladungen (q) und Leerbettkontaktzeiten (EBCT) mit Kläranlagenablauf bei zwei verschiedenen DOC-Ausgangskonzentrationen (DOC_0)

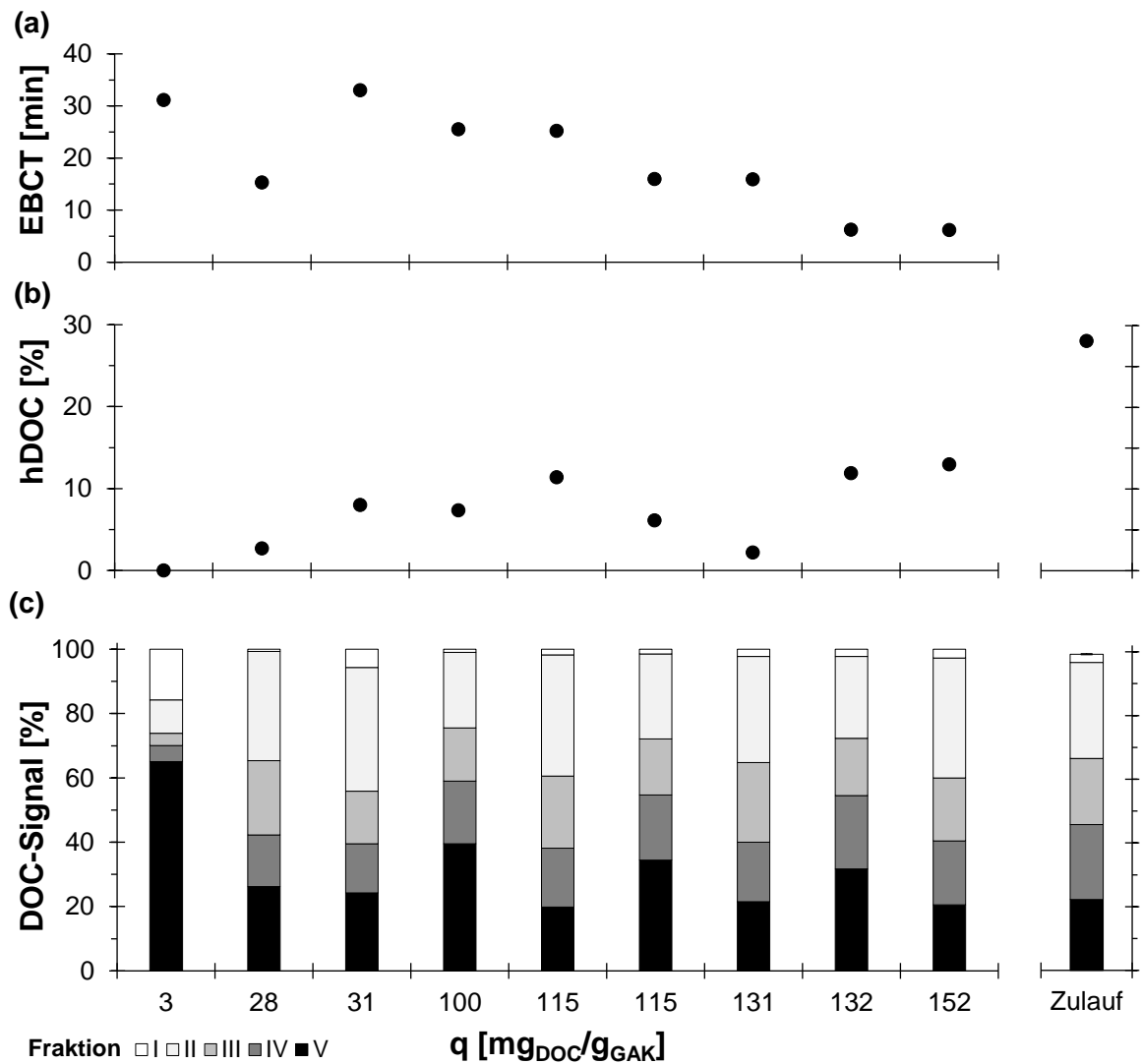


Abbildung 87: Verlauf der Fraktionierung unterschiedlicher Größenfraktionen (I \approx 27 – 35 min; II \approx 35 – 46 min; III \approx 46 – 50 min; IV \approx 50 – 56 min; V > 56 min) aus DOC-Detektion sowie des hydrophoben Dissolved Organic Carbon (hDOC) in Abhängigkeit der DOC-Beladung im Verhältnis zur Fraktionierung im Zulauf und unter Berücksichtigung verschiedener Leerbettkontaktzeiten (EBCT) für Hydrffin AR (S1, S2, S4, S6)

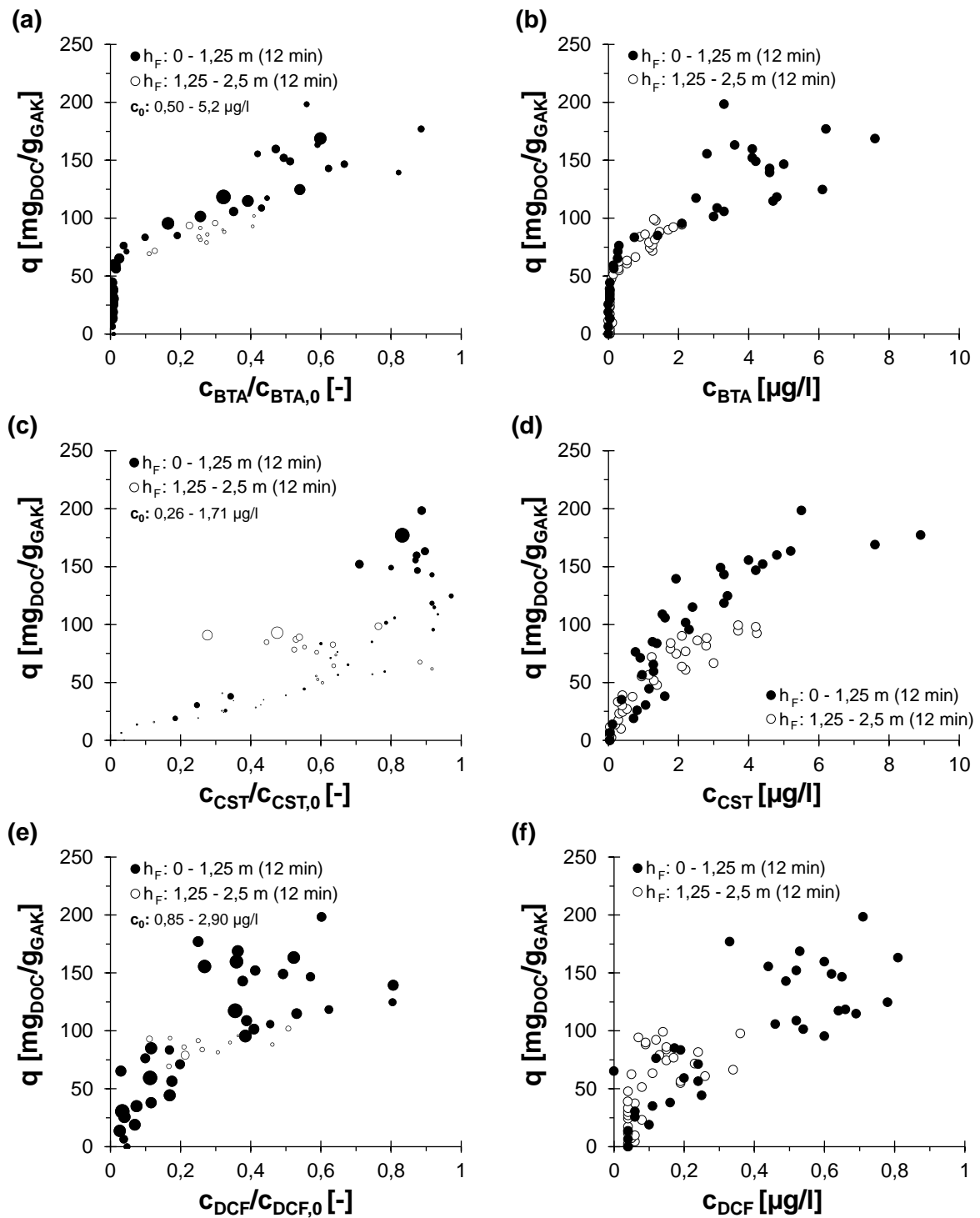


Abbildung 88: Verlauf der (a, c, e) relativen Entfernung sowie Ablaufkonzentration (b, d, f) für (a, b) BTA, (c, d) CST und (e, f) DCF in Abhängigkeit der DOC-Beladung in zwei Abschnitten des Aktivkohlefilterbetts bei gleicher Leerbettkontaktzeit von 12 min für Hydraffin AR (S2)

Tabelle 23: Betriebsweise der Spülung der Aktivkohlefilter

Parameter		S1	S2	S3	S4	S5	S6
Aktivkohletyp		AR	AR	CC+	AR	CC+	AR
Vorbehandlung		TF+MF UF ⁽¹⁾	TF+MF UF ⁽¹⁾	TF+MF UF ⁽¹⁾	TF ⁽²⁾	TF ⁽²⁾	MF UF ⁽¹⁾
n _{RS}	[-]	66 55 18	57 10	53 9	78	74	7 ⁽⁴⁾ 3 ⁽⁵⁾
V _{RS,BW}	[m/h]	2,0 ± 1,0 1,5 ± 0,5 1,4 ± 0,5	12,2 ± 4,8 13,1 ± 2,9	11,8 ± 4,2 11,9 ± 2,0	15,8 ± 3,5	14,6 ± 2,8	10,9 ± 4,8 ⁽⁴⁾ 11,0 ± 2,3 ⁽⁵⁾
t _{RS,BW}	[h]	0,5 ± 0,2 0,5 ± 0,1 0,5 ± 0,1	0,5 ± 0,5 0,3 ± 0,2	0,5 ± 0,5 0,3 ± 0,2	0,4 ± 0,2	0,4 ± 0,2	0,5 ± 0,3 0,3 ± 0,1
V _{RS,Luft}	[m/h]	18,6 ± 5,6 10,0 ± 2,7 7,7 ± 2,3	63,4 ± 16,1 56,0 ± 17,6	59,9 ± 15,2 62,3 ± 15,3	68,7 ± 10,2	67,7 ± 10,5	56,0 ⁽⁴⁾ 37,8 ± 25,8 ⁽⁵⁾
t _{RS,Luft}	[h]	0,6 ± 0,3 0,4 ± 0,2 0,3 ± 0,1	0,2 ± 0,2 0,3 ± 0,2	0,3 ± 0,2 0,3 ± 0,2	0,1 ±	0,1 ± 0,0	0,1 ⁽⁴⁾ 0,1 ± 0,0 ⁽⁵⁾

(1) TF+MF|UF: 03/17 – 03/18 danach TF: 03/18 – 12/18 (siehe Tabelle 7) und anschließend MF: 01/19 – 11/19 (Brauchwasseraufbereitung, siehe Tabelle 7)
 (2) TF: 03/17 – 12/18 danach MF 01/19 – 11/19 (Brauchwasseraufbereitung, siehe Tabelle 7)
 (3) MF|UF: 03/17 – 03/18 danach MF 01/19 – 11/19 (Brauchwasseraufbereitung, siehe Tabelle 7)
 (4) Betriebsphase 1 – konstante EBCT
 (5) Betriebsphase 2 – Variation sowie Erhöhung der EBCT
 AR Hydrarffin AR
 CC+ Hydrarffin CC plus

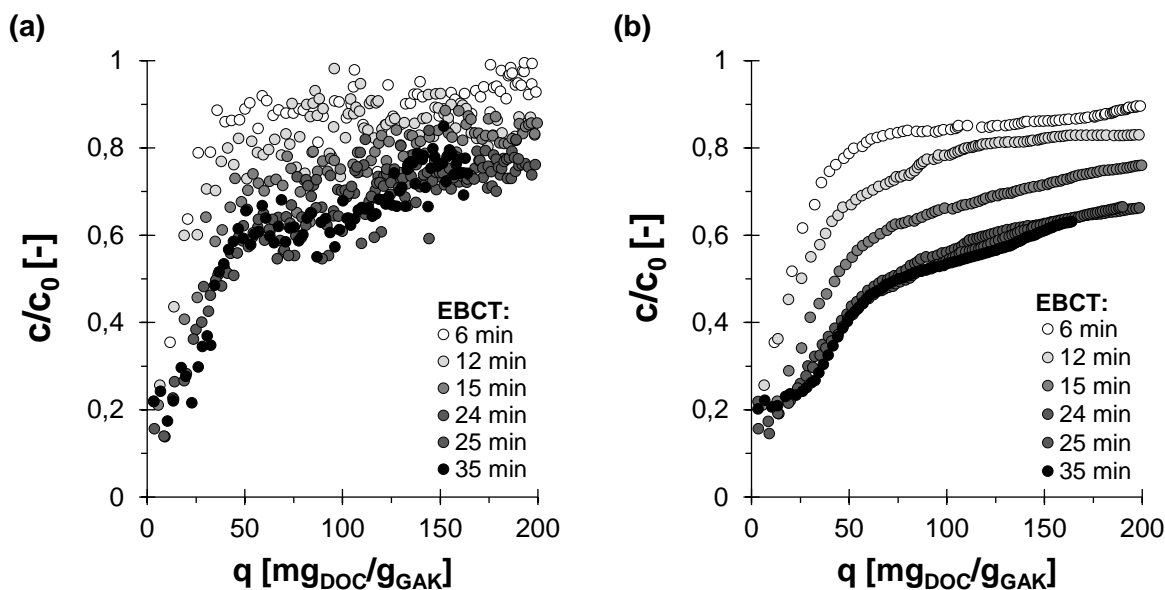


Abbildung 89: (a) Momentane und (b) integrale Auswertung der DOC-Durchbruchskurven in Abhängigkeit der DOC-Beladung sowie der Leerbettkontaktzeit (EBCT)

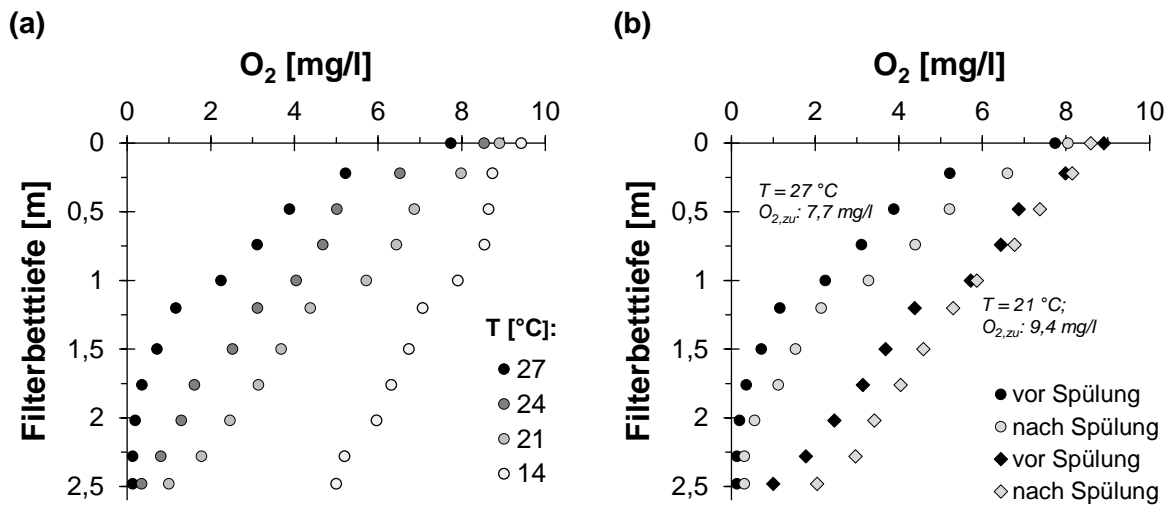


Abbildung 90: Sauerkonzentration (O₂) über die Filterbettiefe (a) bei verschiedenen Abwassertemperaturen (T) sowie O₂-Zulaufkonzentrationen (t_{Betrieb}: 874 – 971 d; S2) und (b) vor und (60 min) nach der Spülung

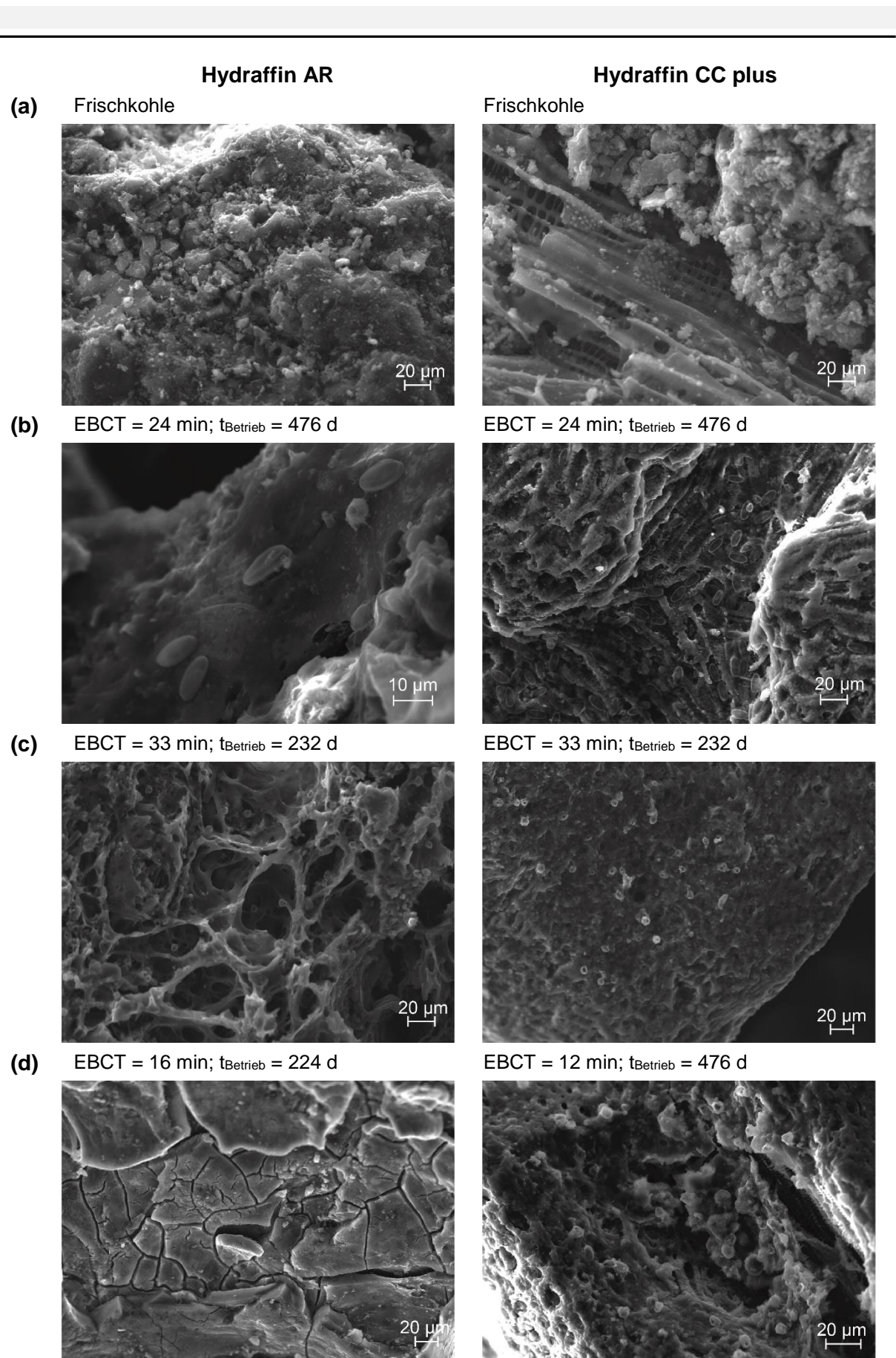


Abbildung 91: A-REM-Aufnahme der Aktivkohleoberfläche von Hydraffin AR und Hydraffin CC plus (a) vor dem Einsatz in den halbtechnischen Filtern (S2 – S6) (präpariert mittels Trocknung bei 65 °C und Gefriertrocknung) bei verschiedenen Leerbettkontaktzeit (EBCT) sowie Betriebstagen (t_{Betrieb})



Zum Autor:

Thomas Fundneider, geboren 1990 in Idar-Oberstein, studierte an der Technischen Universität Darmstadt zunächst Umweltingenieurwissenschaften im Bachelor (2009 – 2013) und Bauingenieurwesen im Master (2013 – 2015), mit dem Schwerpunkt Umwelttechnik/Siedlungswasserwirtschaft. Nach seinem Abschluss nahm Thomas Fundneider seine Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter zunächst am Fachgebiet Abwassertechnik unter der Leitung von Prof. Dr.-Ing. Peter Cornel und nach dessen Ruhestand am Fachgebiet Abwasserwirtschaft des Instituts IWAR unter der Leitung von Prof. Dr. Susanne Lackner auf. Von September 2015 bis August 2020 beschäftigte sich Thomas Fundneider im Rahmen seiner Tätigkeit mit den Forschungsschwerpunkten der weitergehenden Aufbereitung von kommunalem Abwasser zur Minimierung der Gewässeremissionen sowie der Schnittstelle zwischen Siedlungsentwässerung und Gewässer.

Zum Inhalt:

Abwasser aus Kläranlagen enthält nach den konventionellen Verfahren Restkonzentrationen an organischen Substanzen, Nährstoffen (wie Phosphor und Stickstoff) und führt zu einem Eintragspfad für anthropogene organische Spurenstoffe, Mikrokunststoffe sowie (antibiotikaresistente) Bakterien und Gene. Die vorliegende Arbeit bietet anhand von nachgeschalteten Filtrationsverfahren gekoppelt mit Aktivkohleadsorption hierfür eine Lösungsmöglichkeit an. Die Untersuchungen zur weitergehenden Aufbereitung des Kläranlagenablaufs gliedern sich hierzu in Charakterisierung des Kläranlagenablaufs und Ableitung von Surrogatparametern, weitestgehende Phosphor- und Feststoffentfernung sowie Aktivkohlefiltration. Durch die Charakterisierung des Kläranlagenablaufs anhand von Einzel- und Summenparametern, Adsorptionsanalyse sowie biologischen Abbauversuchen wurden die Potentiale für nachgeschaltete Verfahren zur weitergehenden Abwasseraufbereitung abgeleitet. Der Fokus lag neben den analytischen Methoden ebenfalls auf der Probenahme sowie dem Probenahmezeitraum. Es wurde nachgewiesen, dass sich der spektrale Absorptionskoeffizient äquivalent zu den Verfahren Ozonung und Pulveraktivkohle ebenfalls bei (biologisch wirksamen) Aktivkohlefiltern als Surrogatparameter eignet. Weiterhin erfolgten Untersuchungen zur weitestgehenden Phosphor- und Feststoffentfernung mittels Tuchfiltration sowie Mikro- und Ultrafiltration gekoppelt mit Fällmittelzugabe. Der spezifische Fällmittelbedarf wurde für aluminium- und eisenhaltige Fällmittel ermittelt und die Einflussfaktoren abgeleitet. Zudem wurden synergetische Effekte der Verfahren im Hinblick auf die Entfernung von Mikroplastik, Bakterien und Gene aufgezeigt. Die Tuchfiltration stellt in Bezug auf die Phosphor- und Feststoffentfernung sowie der Minimierung von Mikroplastik eine Alternative zu membranbasierten Verfahren dar. Die Leistungsfähigkeit der Aktivkohlefiltration sowie deren Einflussfaktoren wurden systematisch untersucht. Die Leerbettkontaktzeit konnte hierbei als Auslegungsparameter abgeleitet werden, die maßgeblich die Ausnutzung der Adsorptionskapazität beeinflusst. Der Einfluss der Vorbehandlung, die Auswahl der Aktivkohle sowie biologische Prozesse auf die Ausnutzung der Adsorptionskapazität werden ebenfalls betrachtet. Unter Ausnutzung der Adsorptionskapazität sowie biologischer Prozesse in Aktivkohlefiltern zeigte sich ein ähnlicher bis geringer Aktivkohlebedarf als bei Pulveraktivkohle. Adsorptive und biologische Entfernung von Spurenstoffen stellen ein Alleinstellungsmerkmal von biologisch wirksamen Aktivkohlefiltern dar.